

# Vorlesung 20+21:

---

---

**Roter Faden:**

**Mehratomige Moleküle**

Folien auf dem Web:

<http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/>

**Siehe auch:**

<http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html>

und Alonso-Finn: Quantenphysik

# Moleküle

Moleküle sind Atomverbände, wobei zwischen den Atomen genügend starke Bindungskräfte herrschen, damit das Molekül nach außen als abgeschlossene Einheit betrachtet werden kann.

Andererseits ist die Bindung der Atome zu einem Molekül schwächer als die Bindungskraft innerhalb eines einzelnen Atoms, so dass die elektronische Struktur der einzelnen Atome weitgehend erhalten bleibt. Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst in der Regel nur die Elektronen in der äußersten Schale der beteiligten Atome, die so genannten *Valenzelektronen*, die für die chemischen Eigenschaften der Atome von zentraler Bedeutung sind.

Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst daher maßgebend die chemischen Eigenschaften, so dass wir bei Molekülen hinsichtlich der chemischen Eigenschaften von einer neuen Substanz sprechen können.

- Warum verbinden sich neutrale Atome zu Molekülen?
- Wie sieht die Energieniveaustruktur von Molekülen aus?
- Wie kann man chemische Reaktionen auf einer molekularen Basis verstehen?

# Moleküle

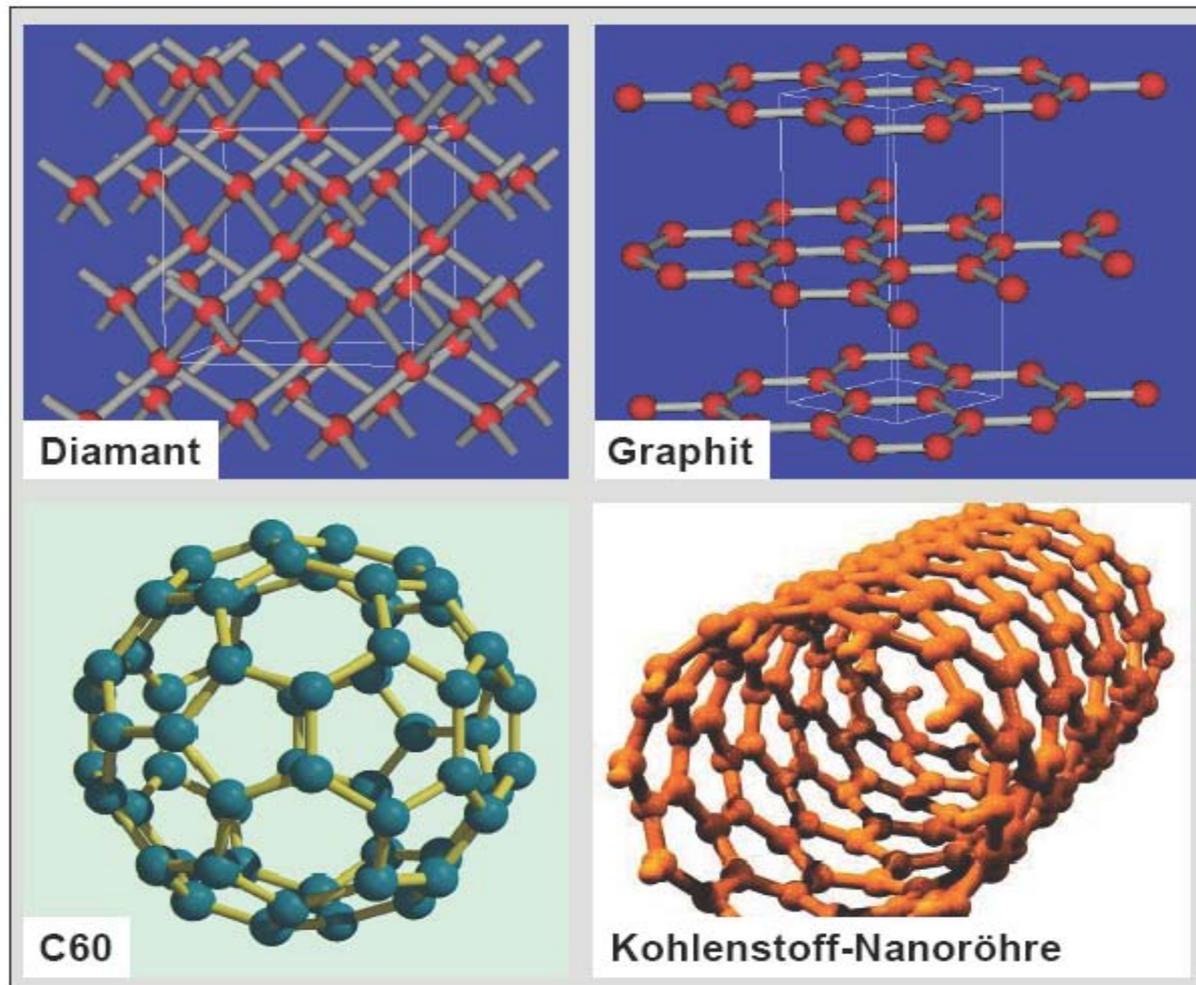
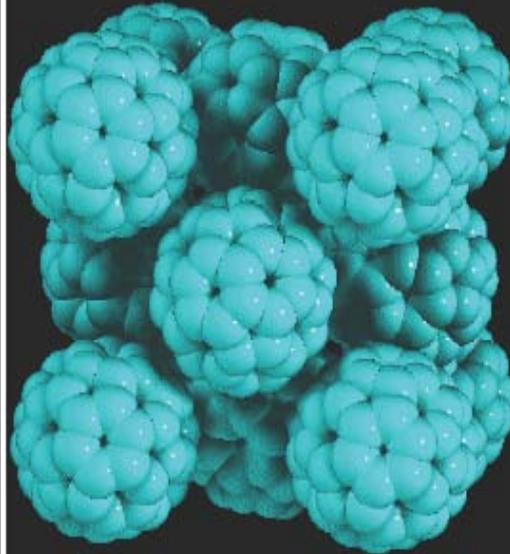
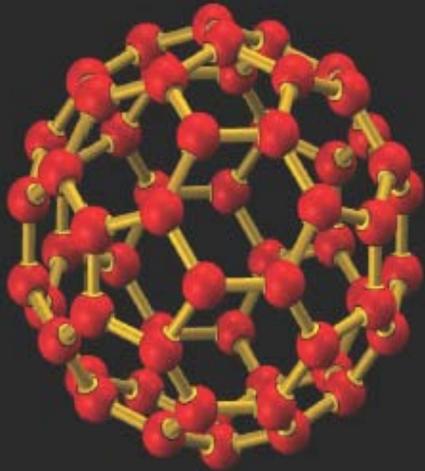
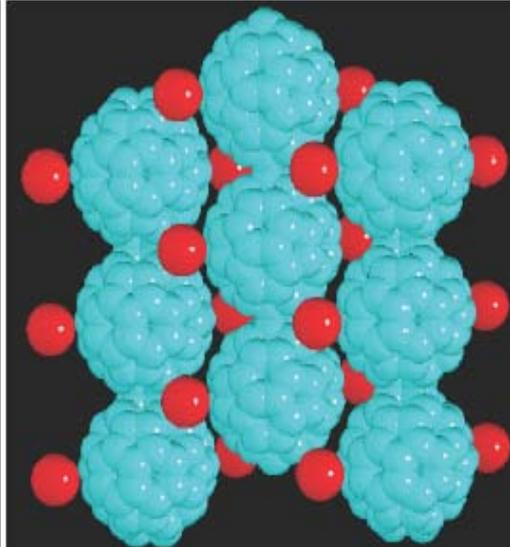
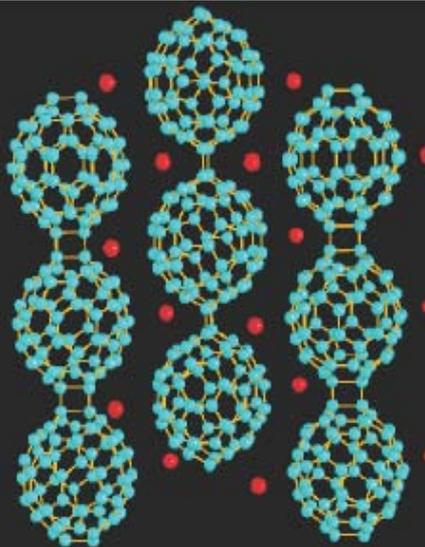


Abbildung 9.23: Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs: Diamant (kubisch), Graphit, Fullerene ( $C_{60}$ ) und Kohlenstoff-Nanoröhren.

# Moleküle



Fullerene als typische Vertreter molekularer Festkörper. Das C<sub>60</sub>-Molekül ist im Bild oben links gezeigt. Es ähnelt strukturell einem Fußball. C<sub>60</sub>-Moleküle bilden bei Abkühlung aus der Gasphase kristalline Festkörper. Die Wechselwirkung der C-Atome auf dem Ball sind auf Grund der kovalenten Bindungen um Größenordnungen stärker als die van der Waals Wechselwirkungen der Bälle untereinander. Diese Separation der Energieskalen spiegelt sich in allen physikalischen Eigenschaften von Fullerenen wieder. Unter geeigneten Bedingungen, z.B. Dotierung mit Alkali-Atomen (z.B. Rb), können sich die C<sub>60</sub>-Moleküle kovalent aneinanderketten. Es entstehen Makromoleküle (Polymere), die im Festkörper hochsymmetrisch angeordnet sind. Neben den im unteren Bild gezeigten Ketten beobachtet man auch 2-dimensionale Schichtpolymere.



# Makro-Moleküle

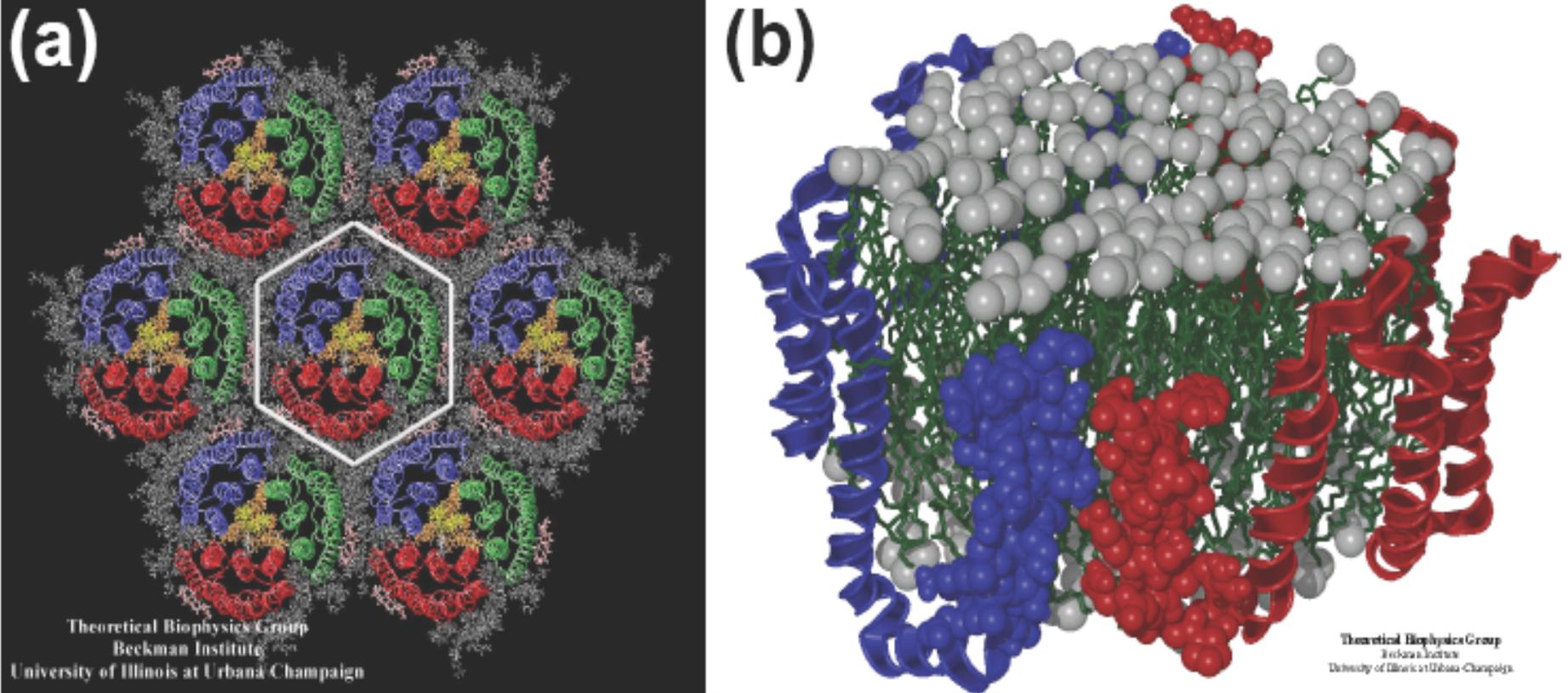


Abbildung 9.2: (a) Bacteriorhodopsin (bR) ist ein Transmembran-Protein, das als lichtgetriebene Protonenpumpe in *Halobacterium salinarum* agiert. (b) HDL: high density lipoprotein: HDL zirkuliert im Blutkreislauf, extrahiert Cholesterin (HDL) und transportiert es zur Leber zur Ausscheidung oder Wiederverwertung.

# Zum Mitnehmen

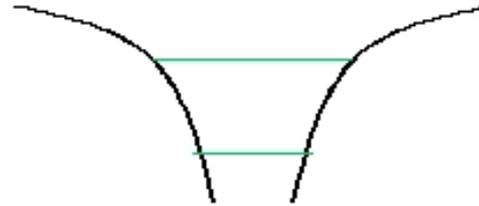
**Moleküle:** Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Produkte der Wellenfkt. der Einzelatome (wie bei Mehrelektronenatome: Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

**Parität** eine gute QZ, d.h. bei identischen Atome die Ununterscheidbarkeit wieder Rechnung tragen durch Symmetrisierung der Produkte -> bindende und nicht-bindende Kombinationen abhängig von der Elektronendichte zwischen den positiv geladenen Kernen. (positive Parität = symmetr. Wellenfkt. = max. AW der Elektronen zwischen Kernen = bindende Kombination)

# Energieniveaus bei mehreren Atomen

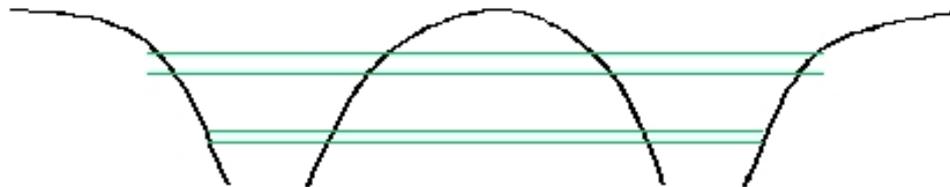
## -> Bandstruktur

ein Atom



zwei Atome (Molekül):

Aufspaltung symmetrisch / antisymmetrisch  
bonding / antibonding



$$\Psi = \Psi_1 \pm \Psi_2$$

(LCAO=Linear  
Combination of  
Atomic Orbitals)

viele Atome (Festkörper):

unendlich-fache Aufspaltung  $\Rightarrow$  Bänder



Tunneln  
erlaubt  
Austausch  
von Elektr.  
-> Bindung

# Moleküle

Fragen :

- Wie bilden sich Moleküle aus Atome ?
- Warum  $\text{CH}_4$  und nicht  $\text{CH}_3$ ?
- Warum  $\text{NH}_3$  und nicht  $\text{NH}_4$  ?
- Warum  $\text{CO}_2$  linear und  $\text{H}_2\text{O}$  gewinkelt ?
- Warum  $\text{C}_6\text{H}_6$  ein Sechseck?

**Antworten** sind nur mit Quantenmechanik möglich? (=Lösung der Schrödingergleichung verständlich)

**Prinzip:** Nur die äußersten oder Valenzelektronen in den nicht abgeschlossenen Schalen können sich, ohne Beeinträchtigung durch das Pauli - Prinzip, bewegen und chemische Bindungen eingehen. Das einfachste Molekül :



# Das Einelektronen-Molekül — H<sub>2</sub><sup>+</sup>-MolekÜlion

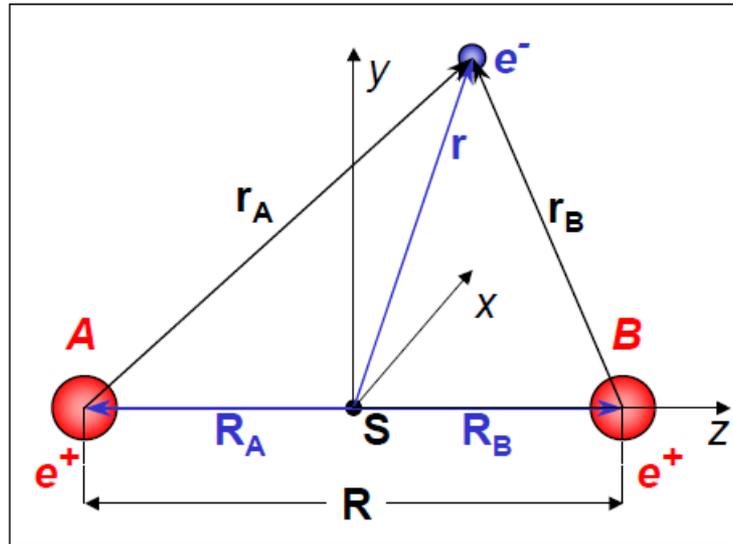


Abbildung 9.3: Zur Definition der Größen beim H<sub>2</sub><sup>+</sup>-MolekÜlion.

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

Protonen schwer und stabil  
Nur Ekin. des Elektrons wichtig  
Daher SG:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) = E \Psi^{el}(\mathbf{r}, R)$$

## Schwerpunkt S

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A = \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B$$

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B) \quad \text{weil} \quad \mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B$$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R} \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R} .$$

In dieser Näherung SG  
analytisch lösbar

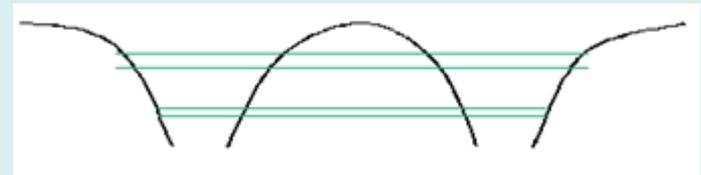
# Lösungsansatz: LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Betrachte zuerst den Grenzfall sehr großer Abstände  $R$  der beiden Kerne. In diesem Fall wird das  $H_2^+$ -System notgedrungen aus einem Proton und einem neutralen H-Atom bestehen.

Für endliche Abstände wird es unmöglich zu bestimmen, welchem Proton das Elektron zuzuordnen ist.

Wähle deshalb als Ansatz für die Wellenfunktion des Moleküls eine Linearkombination von Atomzuständen, wobei das Elektron sowohl dem Kern A als auch dem Kern B zugeordnet sein kann, d.h. eine Linearkombinationen atomarer Orbitale oder LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Elektronen können von A nach B tunneln.  
Tunnelfrequenz abhängig von Abstand und Potentialhöhe.  
Bestimmt Stärke der Bindung.

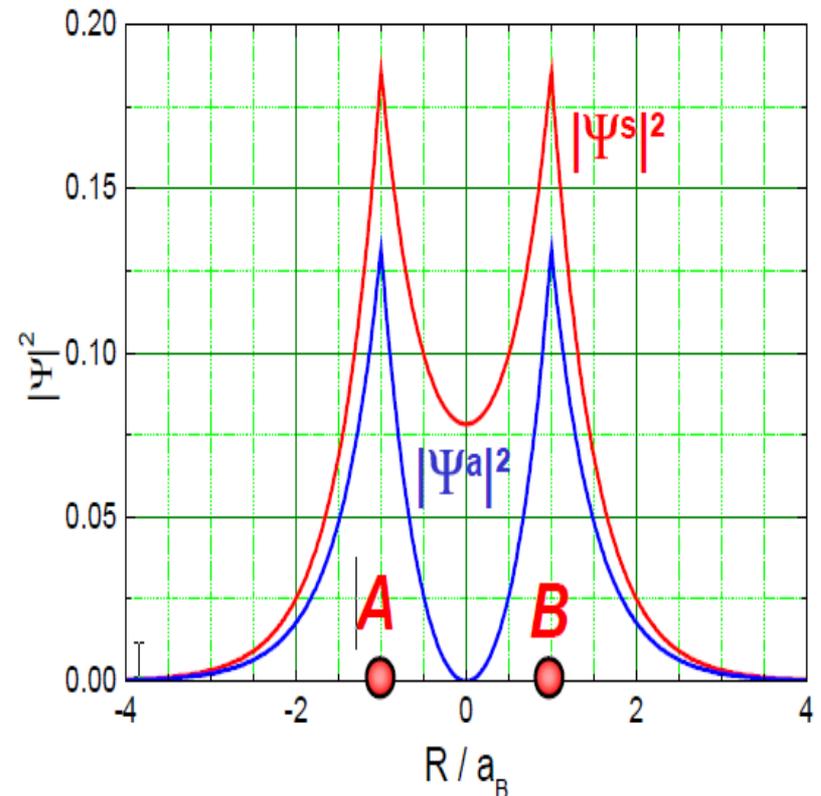
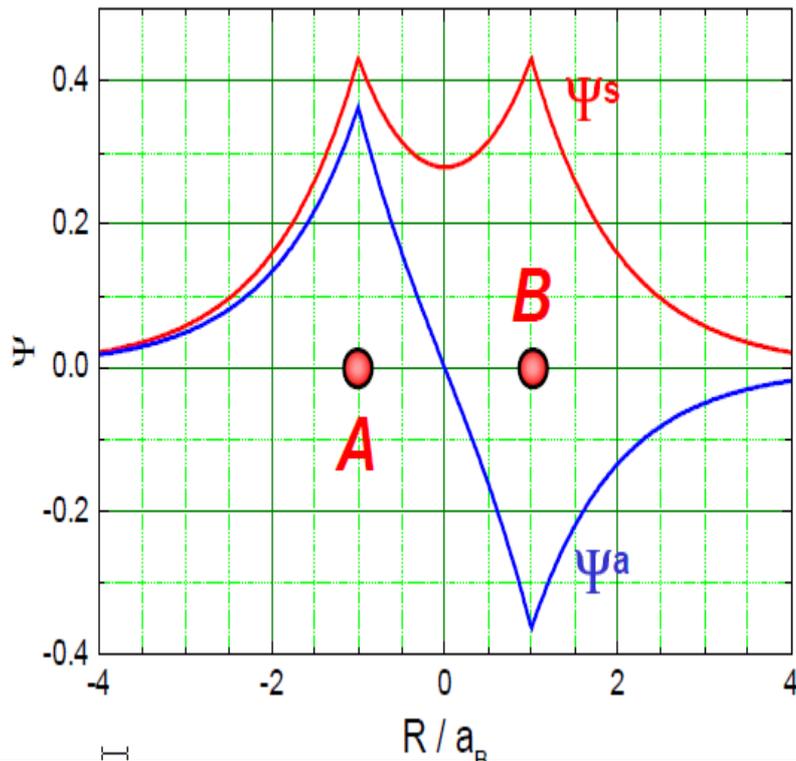


# LCAO: graphisch

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \quad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B} .$$

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B) .$$



Höhere AW für Elektron zwischen Protonen für  $\Psi^s$

# Das Einelektronen-Molekül – $H_2^+$ -Molekulation

Abb. 99

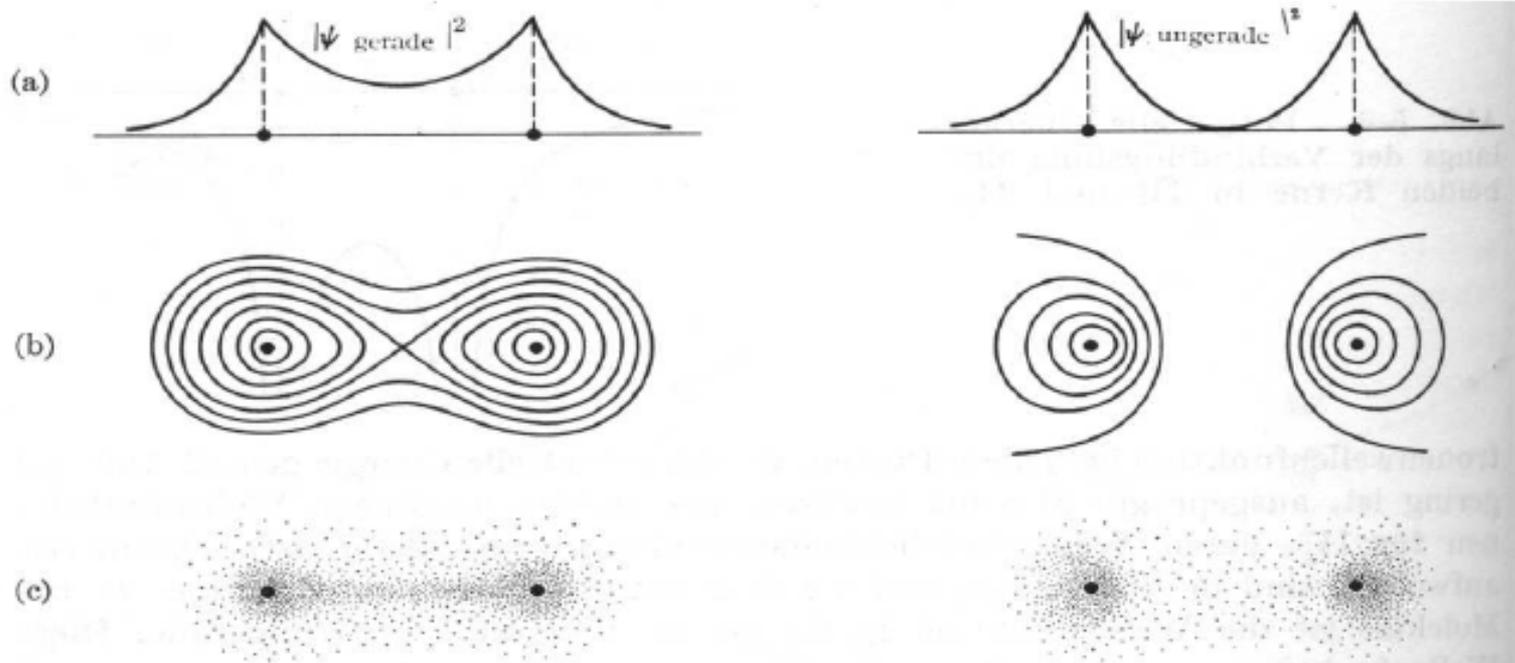
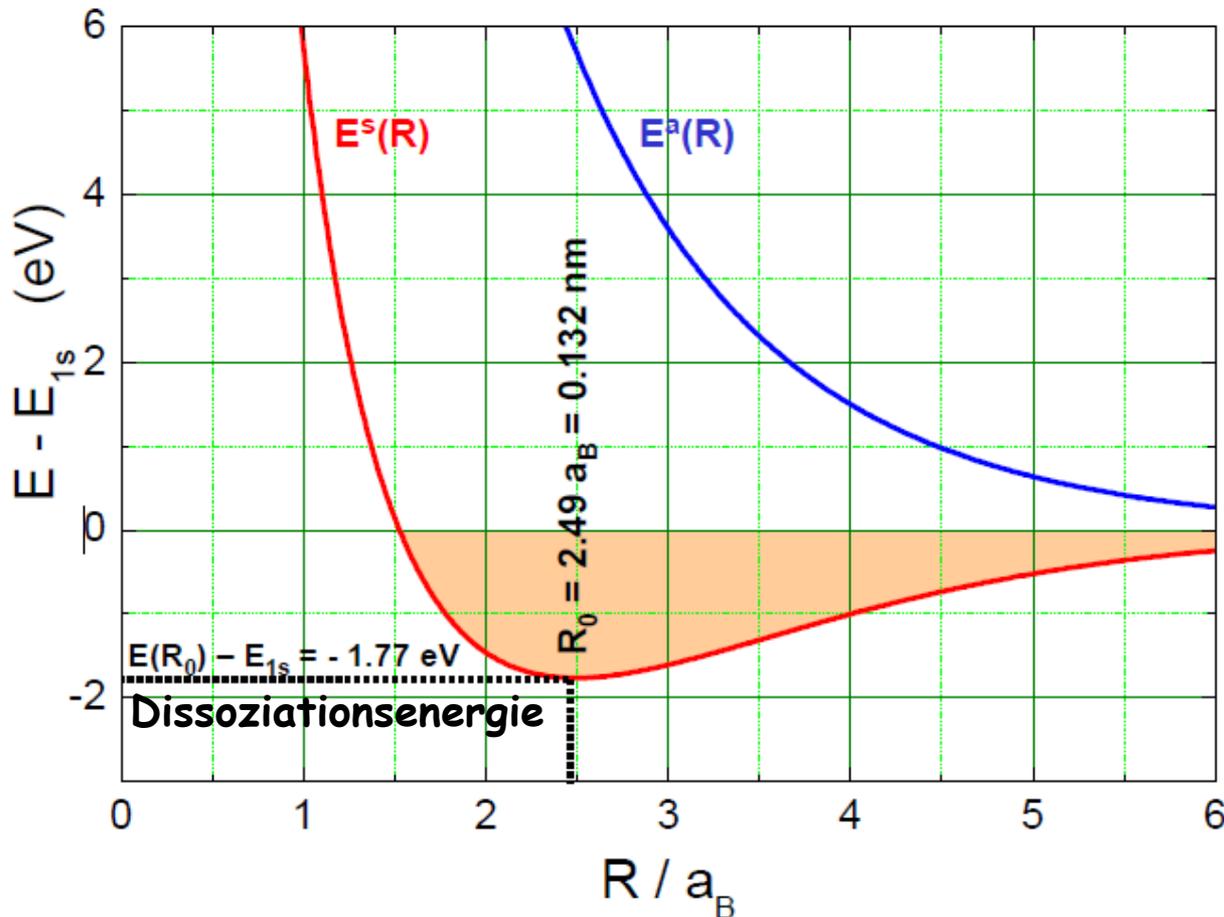


Abb. 5-5. Wahrscheinlichkeitsdichte für gerade und ungerade Molekülorbitale in  $H_2^+$ . (a) Verteilung längs der Verbindungsline der Protonen; (b) und (c) Verteilung in einer Ebene durch die beiden Protonen.

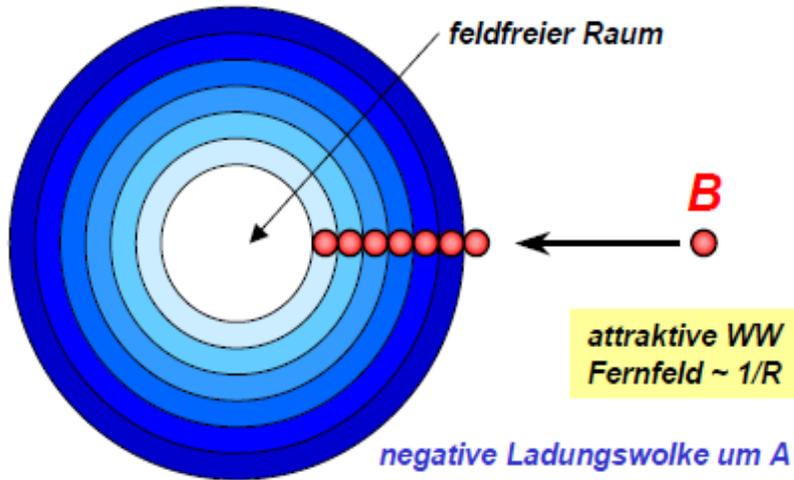
$\psi^s$  ergibt niedrigste Energie, da Abstoßung der Protonen durch Elektronen reduziert wird

# Energiefunktionen des Einelektronen-Moleküls



Das Molekülorbital  $\psi^s$  ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital  $\psi^a$  einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.

# Warum es klassisch keine Moleküle geben kann



Die Coulomb-Wechselwirkung im  $H_2$ -Molekülion kann in zwei Anteile unterteilt werden:  
Der Kern B erfährt eine anziehende Wechselwirkung im Feld, das durch die negative Ladungswolke des Elektrons um den Kern A erzeugt wird (oben). Das Fernfeld (außerhalb der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung) ist vom Feld einer negativen Elementarladung im Zentrum der Kugel nicht zu unterscheiden.

Es kompensiert daher für große R exakt die abstoßende Wechselwirkung der beiden Kerne. Da die negative Ladungswolke kugelsymmetrisch ist, können wir sie in Kugelschalen zerlegen. Dringt der Kern B in die Ladungswolke ein, so bleibt nur das attraktive Feld von Schalen, die innerhalb der Position des Kerns B liegen. Die „äußeren, bereits durchdrungenen Schalen stellen feldfreie Faradaysche Käfige dar. Die Anziehung des Protons durch die negative Ladungsverteilung wird daher geschwächt. Der Nettoeffekt der beiden dargestellten Coulomb-Wechselwirkungen ist somit für kleine R immer abstoßend. Er kann daher nicht zur Bindung führen.

# Berechnung der Energiefunktionen

Atomwellen-  
funktionen

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B}$$

$$\phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B}$$

LCAO:

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B)$$

Normierung

$$\int |\Psi|^2 dV = c_A^2 \underbrace{\int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r}_1 + c_B^2 \underbrace{\int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r}_1 + 2c_A c_B \text{Re} \int \phi_A^* \phi_B d^3r \equiv 1$$

$\phi_A$  und  $\phi_B$   
normiert, daher

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1$$

$$S_{AB} = \text{Re} \int \phi_A^*(\mathbf{r}_A) \phi_B(\mathbf{r}_B) d^3r$$

Überlappintegral

Symmetrisch zwischen  
A und B. Daher:

$$|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$$

# Berechnung der Energiefunktionen

Energie

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV$$

$$\begin{aligned} H_{AA} = H_{BB} &= \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d^3r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d^3r & E^s(R) &= \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \\ H_{AB} = H_{BA} &= \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d^3r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d^3r & E^a(R) &= \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \end{aligned}$$

$$E^{s,a} = E_{1s} + H \frac{1}{\rho} \frac{(1 + \rho)^2 e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho}}{1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}}$$

$$\rho = R/a_B$$

$$E_{1s} = -13.6 \text{ eV}$$

$$H = 2E_{1s} = -27.211 \text{ eV}$$

$$H = 1 \text{ Hartree}$$

$\phi_A^* \phi_B$  ist kein Quadrat einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und somit nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar. Es handelt sich, um einen Begriff aus der Optik zu benutzen, um die Interferenz von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die chemische Bindung ist eine Folge dieser Interferenz.

# Zusammenfassung zur Bindung

---

Zur Bindung im Zustand  $\psi^s$  tragen zwei Effekte bei:

Da die reine Coulomb-Wechselwirkung nicht zu einer anziehenden Wechselwirkung führen kann, kann eine Absenkung der Energie des Systems unterhalb  $E_{1s}$  nur mit Austauschtermen stattfinden. Die chemische Bindung ist damit ein rein quantenmechanisches Phänomen und klassisch nicht zu verstehen.

Qualitativ können wir die Energieabsenkung wie folgt verstehen:

Dem Elektron wird im Zustand  $\psi^s$  mehr Raum gegeben als im Atomorbital  $\psi_A$ .

Dadurch wird seine Ortsunschärfe größer und somit seine Impulsunschärfe kleiner, wodurch wiederum die kinetische Energie  $E_{kin} = p^2/2m$  abgesenkt wird. Die mit dem bindenden und antibindenden Molekülorbitalen verbundenen Ladungsverteilungen zeigen für die symmetrische, bindende Kombination eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen. Dies führt zur Abschirmung der abstoßenden Kern-Kern-Wechselwirkung. Im Falle des antisymmetrischen Orbitals ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Mittelpunkt der Verbindungslinie der Protonen hingegen gleich Null.

# Gibt es ein Einelektronen-Moleküle in der Natur?

The dihydrogen ion is formed in nature by the interaction of cosmic rays and the hydrogen molecule. An electron is knocked off leaving the cation behind:



The ionization energy of the hydrogen molecule is 15.603 eV. The dissociation energy of the ion is 1.8 eV

# Quantenzahlen des Einelektronen-Moleküls

Betrachten wir die Elektronen, so können wir die beiden Kerne als starres Gebilde mit einem festen Abstand  $R$  zwischen den beiden Kernen betrachten. Wir können (9.1.5) analog zum Wasserstoffatom exakt analytisch lösen, wenn wir elliptische Koordinaten

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) = E \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) \quad (9.1.5)$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{r_A + r_B}{R} \\ \nu &= \frac{r_A - r_B}{R} \\ \varphi &= \arctan \frac{y}{x} \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

eingeführen. Die Orte der beiden Kerne sind dabei in den Brennpunkten der Ellipse und die Verbindungsachse der beiden Kerne soll die  $z$ -Achse definieren (siehe Abb. 9.4).

In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) . \quad (9.1.9)$$

# Quantenzahlen des Einelektronen-Moleküls

Dadurch ergeben sich drei getrennte Gleichungen für die Funktionen  $M, N$  und  $\Phi$ , die analytisch lösbar sind. Ähnlich wie beim Wasserstoffatom erhalten wir aus der Forderung der Eindeutigkeit und der Normierbarkeit der Lösungsfunktionen 3 Quantenbedingungen, die zu den Quantenzahlen  $n_\mu$ ,  $n_\nu$  und  $m$  führen.

Die Lösung der Differentialgleichung für  $M(\mu)$  und  $N(\nu)$  führt auf diskrete Energieniveaus

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R) ,$$

die von den beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$  abhängen. Die Hauptquantenzahlen geben direkt die Anzahl der Nullstellen der Funktionen  $M(\mu)$  und  $N(\nu)$  an. Die Energien sind dabei eine Funktion des Parameters  $R$ :

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R) = \langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right\rangle . \quad (9.1.10)$$

# Quantenzahlen des Einelektronen-Moleküls

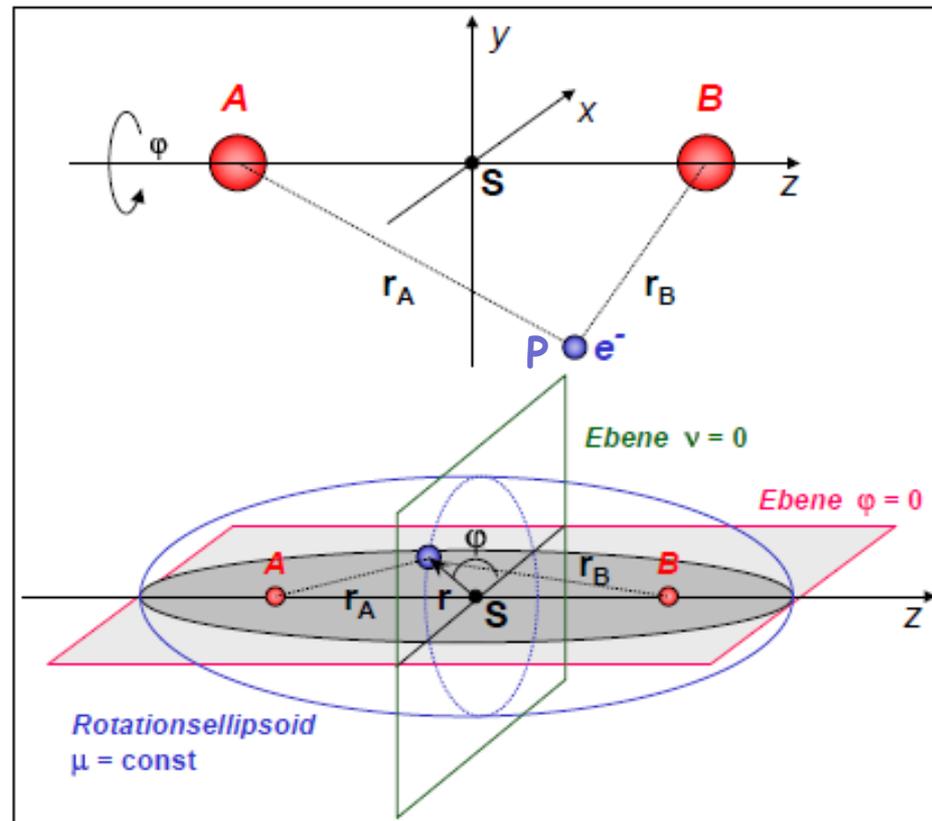


Abbildung 9.4: Zur Definition der elliptischen Koordinaten. Die beiden Kerne befinden sich in den Brennpunkten des Rotationsellipsoids. Der durch den Vektor  $\mathbf{r}$  charakterisierte Ort  $P$  des Elektrons wird bezüglich eines über  $\mu = (r_A + r_B)/R$  definierten Ellipsoids festgelegt.  $P$  liegt somit auf der Oberfläche des Ellipsoids. Die weitere Festlegung der Position von  $P$  auf der Oberfläche (2-D Mannigfaltigkeit) verlangt nach zwei weiteren Koordinaten  $v$  und  $\varphi$ .  $v = (r_A - r_B)/R$  entspricht Schnitten des Ellipsoids senkrecht zur Verbindungsachse der Brennpunkte. Die Grenzflächen dieser Schnitte sind Kreisbahnen. Der Winkel  $\varphi = \arctan(y/x)$  gibt den Ort  $P$  auf dem Kreis an.

# Energieniveaus des Einelektronen-Moleküls

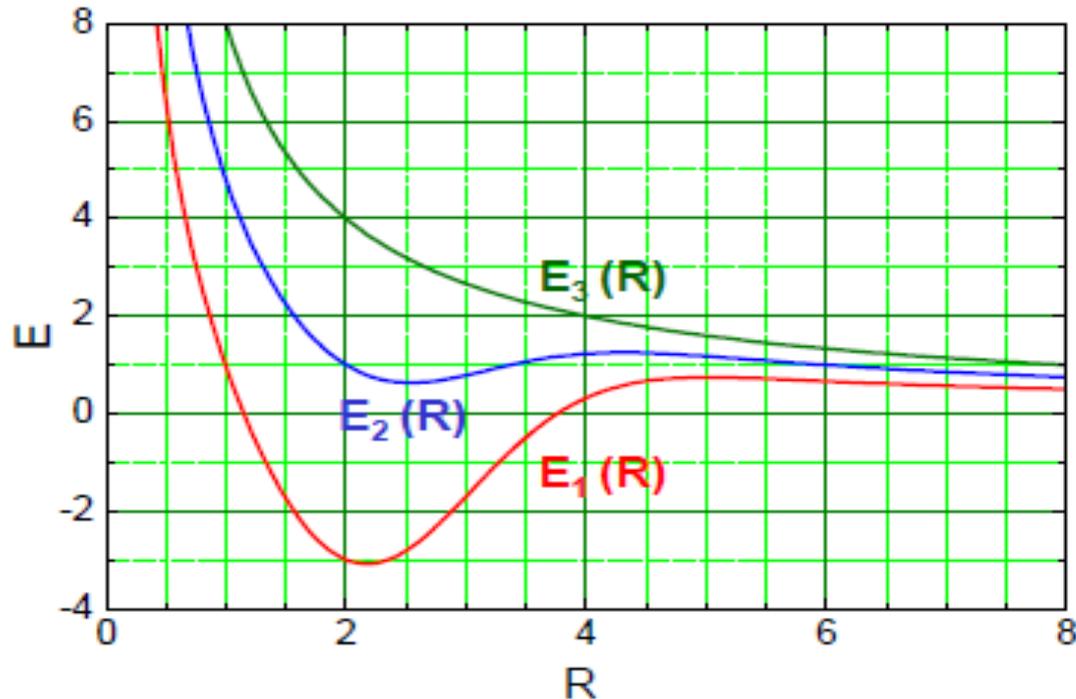


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Potenzialkurven  $E(R)$ , die zu gebundenen bzw. instabilen Molekülzuständen führen.

Die Funktion  $E(R)$  heißt *Potenzialkurve*, obwohl sie außer der potentiellen Energie auch noch die zeitlich gemittelte kinetische Energie ( $E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}}$ ) des Elektrons enthalten. Sie stellt das Potenzial für die Kernbewegung dar. Besitzt die Potenzialkurve  $E(R)$  ein Minimum, so haben wir es mit einem zumindest metastabilen, molekularen Zustand zu tun (siehe Abb. 9.5). Fällt die Kurve hingegen monoton ab, so dissoziiert das Molekül, da seine Energie für unendliche Abstände am geringsten ist.

# Magnetische QZ des Einelektronen-Moleküls

Da das Potenzial für das Elektron nicht mehr kugelsymmetrisch ist, bleibt sein Drehimpuls  $l$  nicht mehr zeitlich konstant. Er präzediert vielmehr um die Verbindungsachse der Kerne (siehe Abb. 9.6a). Sein Betrag hängt im Allgemeinen vom Abstand  $R$  der Kerne ab. Die  $z$ -Komponente  $l_z$  des Drehimpulses hat allerdings einen wohldefinierten Erwartungswert

$$\langle l_z \rangle = m \hbar . \quad (9.1.11)$$

Die Quantenzahl  $m$  folgt aus der Lösung der Winkelanteils  $\Phi(\varphi)$ . Man erhält

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (9.1.12)$$

Die Tatsache, dass  $l_z$  wohldefiniert ist, folgt aus der Tatsache, dass der Operator  $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  nur von  $\varphi$ , nicht aber von  $R$  abhängt.

Der hier diskutierte Fall ist analog zum Wasserstoffatom im Magnetfeld, wo auch wegen der durch das Magnetfeld vorliegenden Zylindersymmetrie nur noch die  $z$ -Komponente der Bahndrehimpulses definierte Werte hat. Ein wesentlicher Unterschied zum Magnetfeld ist allerdings, dass die Energie eines Molekülzustandes im axialen elektrischen Feld der beiden Kerne nicht von der Richtung der Präzession

# Zylindersymmetrie -> Drehimpuls QZ entlang z erhalten

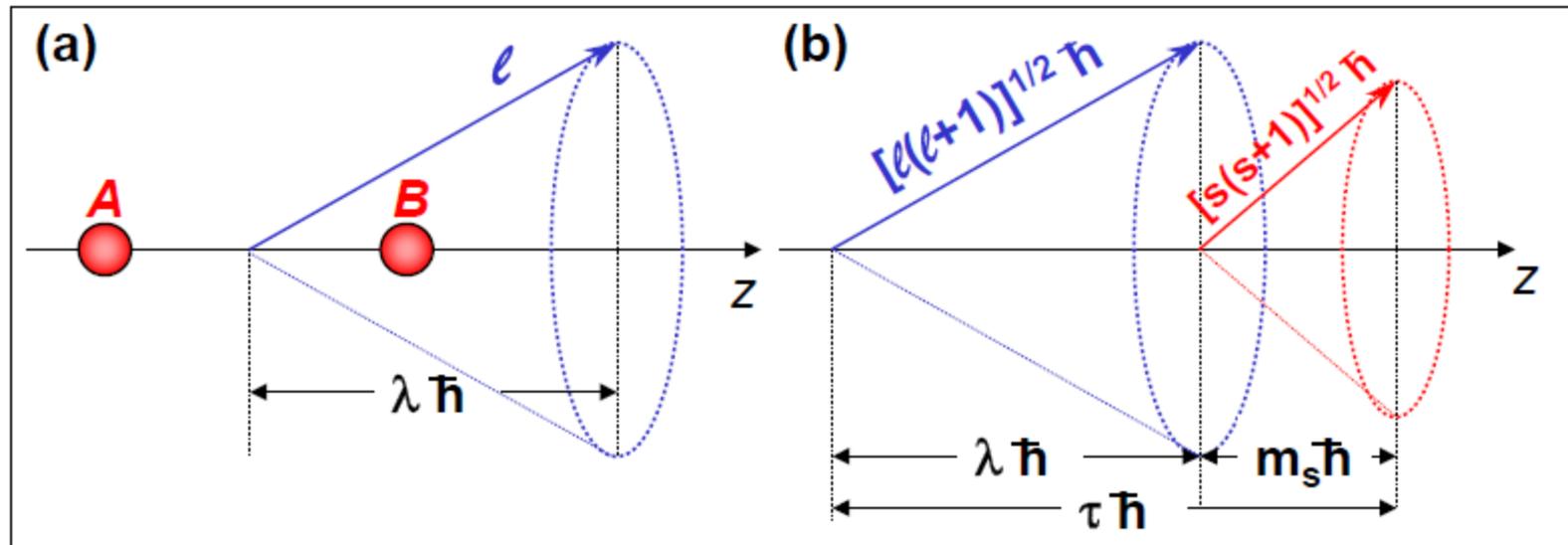


Abbildung 9.6: (a) Präzession des Bahndrehimpulses  $\mathbf{l}$  des Elektrons um seine zeitlich konstante Projektion  $l_z = \lambda \hbar$ . (b) Die Projektionen  $l_z = \lambda \hbar$  und  $s_z = m_s \hbar$  addieren sich zur Gesamtprojektion  $j_z = \tau \hbar$ .

Der Zustand eines Elektrons in einem zweiatomigen Molekül ist durch die beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$ , die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$  und die Spin-Projektionsquantenzahl  $m_s$  eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen  $(n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s)$ .

# Gesamtdrehimpuls bei Molekülen keine gute QZ

---

Eigentlich müssten wir, wie bei den Mehrelektronenatome auch, den elektronischen Gesamtdrehimpuls  $J$  des Moleküls, der sich aus der Kopplung von der Bahndrehimpulse und der Spins ergibt, zur Klassifizierung angeben. Wir wollen allerdings hier nicht auf die Kopplungsregeln für die Bahndrehimpulse und die Spins eingehen, da dies bereits bei einem zweiatomigen Molekül sehr kompliziert werden kann. Aus der Kopplung der Bahndrehimpulse und der Spins erhalten wir außerdem nur den elektronischen Gesamtdrehimpuls, nicht aber den Gesamtdrehimpuls des Moleküls. Da das Molekül ja auch noch als Ganzes rotieren kann, erhalten wir aus dieser Rotation einen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls. Somit ist im Allgemeinen der elektronische Gesamtdrehimpuls eines Moleküls keine gute Quantenzahl und wird deshalb bei der spektroskopischen Notation weggelassen.

# Spektroskopische Notation

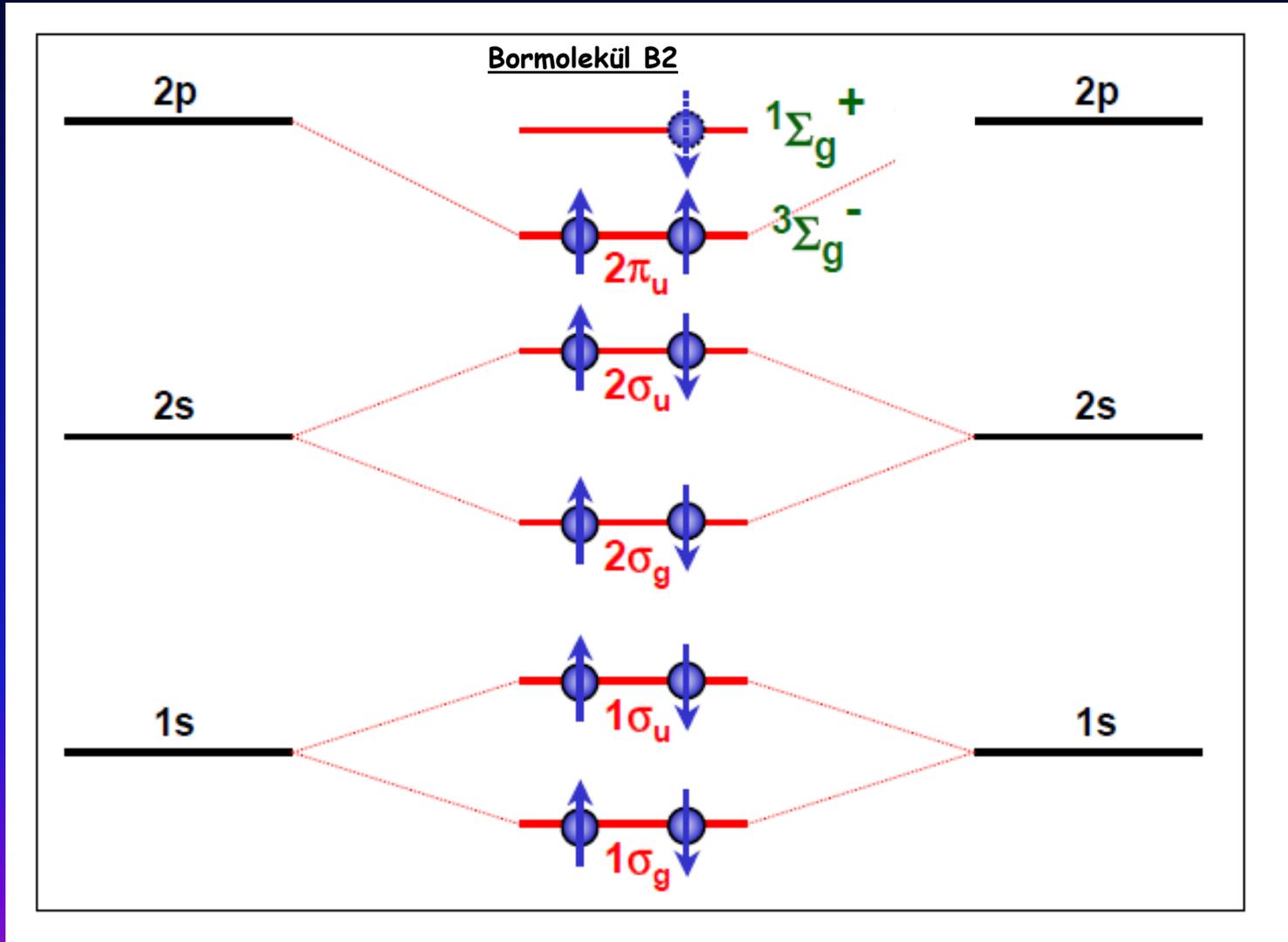
- die Hauptquantenzahl  $n$ , die die Energie  $E_n(R)$  im  $n$ -ten Zustand angibt.
- den elektronischen Bahndrehimpuls  $l$  der Atomorbitale charakterisiert durch die Buchstaben  $s, p, d, f, \dots$
- die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses  $l_z = \lambda \hbar$  charakterisiert durch die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$ . Zur Bezeichnung von  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  werden griechische Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$  verwendet.

# Spektroskopische Notation

Um den Zustand eines Moleküls weiter zu charakterisieren, müssen wir uns, wie wir es bei den Mehr-elektronenatome auch getan haben, mit der Kopplung der Drehimpulse beschäftigen. Gehen wir davon aus, dass die Bahndrehimpulse  $\mathbf{l}_i$  zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$  und alle Spins  $\mathbf{s}_i$  zu einem Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  koppeln, so können wir den Molekülzustand im Falle einer  $LS$ -Kopplung charakterisieren durch

- den elektronischen Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ . Hier ist allerdings nur die Projektion des elektronischen Gesamtbahndrehimpulses  $L_z = \Lambda \hbar = \hbar \sum \lambda_i$ , charakterisiert durch die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\Lambda$ , von Bedeutung. In Analogie zu den Mehrelektronenatomen (hier wurde  $S, P, D, F, \dots$  verwendet für  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) werden bei den Molekülen in der spektroskopischen Notation für  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  große griechische Buchstaben  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  benutzt.
- den Gesamtelektronenspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  und seine Projektion  $S_z = M_S \hbar = \hbar \sum m_{s_i}$  auf die Molekülachse charakterisiert durch die Spinprojektionsquantenzahl  $M_S$ .
- die Symmetrieeigenschaft  $\Gamma$  (gerade/ungerade, positiv/negativ) des Zustands.

# Elektronenkonfiguration bei Molekülen



# Elektronenkonfiguration Homonuklearer Moleküle

Das Molekül ist bestimmt durch die Molekülzustände besetzt durch die Valenzelektronen.

Projektion des **Gesamtdrehimpulses**  $\langle L_z \rangle = M\hbar$ .

mit

$$M = \sum_{\text{Elektronen}} m_l$$

**Gesamtmolekülspin: S**

## Notation

Gesamtmolekülzustand beschrieben durch  $^{2S+1}\Lambda$

Zusammenfassend:

- ▶ Einzelne Atome: 1s, 2s, 2p...
- ▶ Molekülorbitale für einzelne Elektronen:  $\sigma_g 1s$ ,  $\sigma_u 1s$ ,  $\pi_g 2p$ ...
- ▶ Gesamtmolekül:  $^1\Sigma$ ,  $^3\Sigma$ ,  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$

Molekül	Elektronenkonfiguration	Dissoziationsenergie (eV)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\sigma_g 1s$ ↑	2,65
H <sub>2</sub>	↑↓	4,48
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\sigma_g 1s$ ↑↓, $\sigma_u^* 1s$ ↑	3,10
Li <sub>2</sub>	↑↓, ↑↓, $\sigma_g 2s$ ↑↓	1,03
B <sub>2</sub>	↑↓, ↑↓, ↑↓, $\sigma_u^* 2s$ ↑↓, $\pi_u 2p$ ↑↑	3,60
C <sub>2</sub>	↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↑↓↓	3,60
N <sub>2</sub>	↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↑↓↓, $\sigma_u 2p$ ↑↓	7,37
O <sub>2</sub>	↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↑↓↓, ↑↓, $\pi_u^* 2p$ ↑↑	5,08
F <sub>2</sub>	↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↓, ↑↑↓↓, ↑↓, ↑↑↓↓	2,80

Elektronenkonfigurationen von homonuklearen Molekülen.

# Zusammenfassung: Wasserstoff-MolekÜlion: Bindung durch "Austausch" des Elektrons, das zwischen Protonen hin- und her tunnelt.

Besteht aus H-Atom und einem Proton.

Approximation der MolekÜlwellenfunktion: **LCAO**  
(Linear Combination of Atomic Orbitals)

## Gerade Wellenfunktion

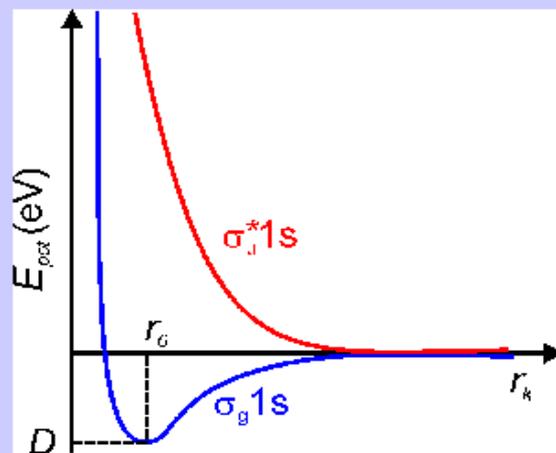
$$\psi_g = C_g(\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})): \sigma_g 1s$$

- ▶ Elektronendichte zwischen Kernen
- ▶ Bindendes Orbital

## Ungerade Wellenfunktion

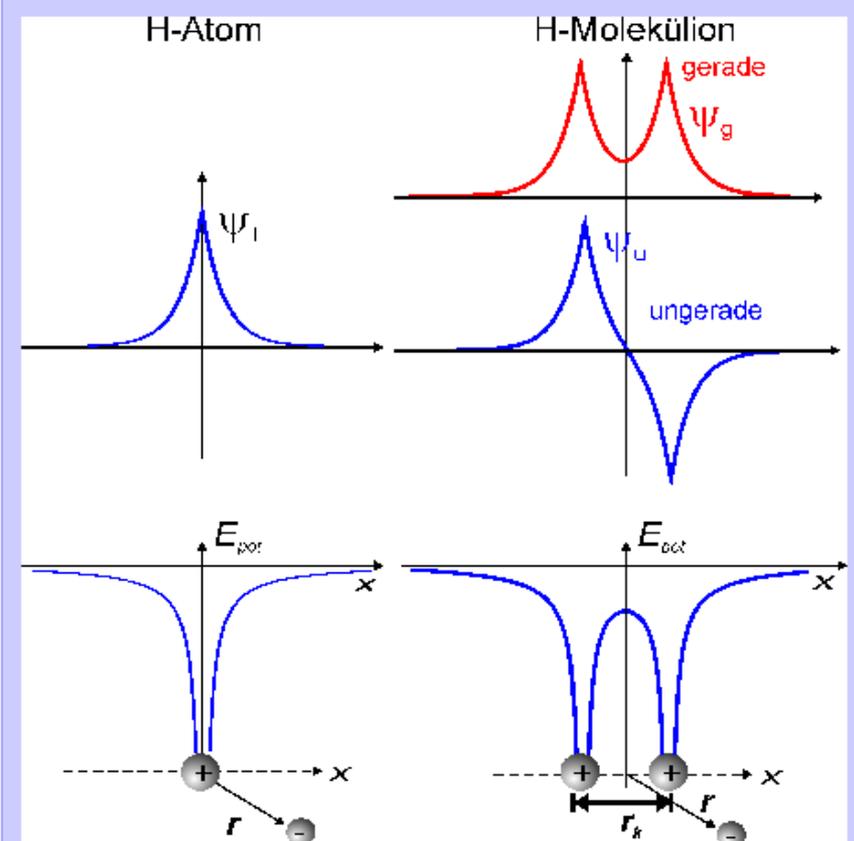
$$\psi_u = C_g(\psi_1(\vec{r}) - \psi_2(\vec{r})): \sigma_u^* 1s$$

- ▶ Keine Elektronendichte zwischen Kernen
- ▶ Nicht bindendes Orbital



Potentielle Energie der Elektronenzustände als Funktion des Kernabstandes. Der Gleichgewichtsabstand liegt bei  $r_0 = 1,06 \text{ \AA}$  und die Dissoziationsenergie bei  $D = 1.8 \text{ eV}$

Moleküle: **Valenzelektronen** bilden ein gemeinsames Elektronensystem. Elektronen in abgeschlossenen Schalen bleiben weitgehend unbeeinflusst.



Links: Potential und 1s-Wellenfunktion im Wasserstoffatom. Rechts: Elektron bewegt sich in Potential mit 2 Zentren. Die Wellenfunktion ist die Addition bzw. Subtraktion zweier 1s-Wellenfunktionen der beiden Zentren.

# Zusammenfassung Homonuklearer Moleküle

Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

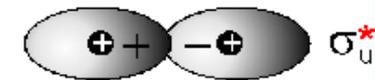
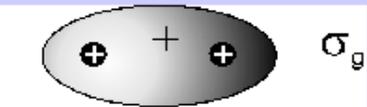
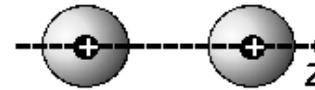
- ▶ Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion  $L_z$  des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- ▶ Es gibt gerade und ungerade Orbitale. 
- ▶ **Notation:**  $\lambda = |m| = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  ( $\sigma, \pi, \delta \dots$ )
- ▶ Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- ▶ Die Bindung ist **kovalent**.

Atom	Molekül	Entartung
p	$\sigma_u^*$	2
	$\pi_g^*$	4
	$\sigma_g$	2
	$\pi_u$	4
s	$\sigma_u^*$	2
	$\sigma_g$	2

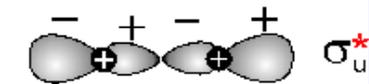
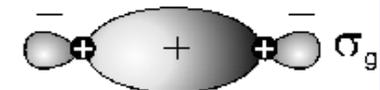
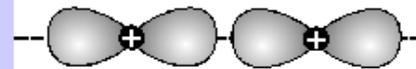
Beispiele für kovalente Bindungen (vgl. ):

	$D$ (eV)	$r_K$ (Å)	$p$ (mC)
H <sub>2</sub>	4,5	0,7	0,0
O <sub>2</sub>	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1

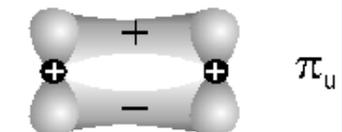
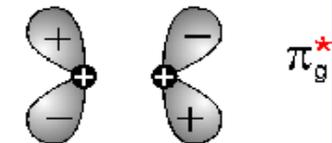
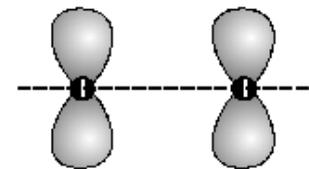
## S-Orbitale



## P<sub>z</sub>-Orbitale



## P<sub>x</sub>- oder P<sub>y</sub>-Orbitale



Links: Atomorbitale, die sich zu den Molekülorbitalen rechts verbinden. Die Vorzeichen deuten positive (+) und negative (-) Amplitude der Wellenfunktion an.

# Heteronukleare Moleküle

Unterschied zu Kernen mit unterschiedlichen Ladungen (Z-Werte) unterschiedlich

→Elektronen zum Kern mit dem größten Z gezogen

→keine Symmetrie um 0 mehr.

Beispiel : NaCl : *Na hat 11 Elektronen*  
*Cl hat 17 Elektronen*

Zu kompliziert: Vereinfachung:

1. Bei Elektronen in gefüllten Schalen überwiegt die Anziehung durch den "eigenen" Kern
2. Elektronen mit gepaarten Spin beteiligen sich nicht an der chemischen Bindung  
→ es bleiben nur das 3S-Elektron in Na und ein 3p-Elektron in Cl zu berücksichtigen.  
Elektronenladung verschoben → elektrisches Dipolmoment

# Ionenbindung vs kovalente Bindung

Die verschobene Ladung erzeugt eine anziehende Kraft zwischen den Polen des Dipolmomentes,  
d.h zwischen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^- \Rightarrow$  Ionenbindung.

Im Fall der homonuklearen Bindung mit einer symmetrischen Ladungsverteilung  
 $\rightarrow$  "kovalente" Bindung durch elektrischen Austausch

Durch symmetrische Ladungsverteilung muss die molekulare Wellenfunktion folgender Form sein

$$\Psi = \Psi_A + \lambda \Psi_B$$

für Kern A und B.

$\lambda$  muss so gewählt werden, dass die Bindungsenergie mit der experimentellen Dissoziationsenergie übereinstimmt :

$\lambda = 1 \rightarrow$  kovalente Bindung  
 $\lambda \ll 1 \rightarrow$  Ionenbindung (Tabelle 5.2)

# Ionenbindung bei heteronuklearen Molekülen

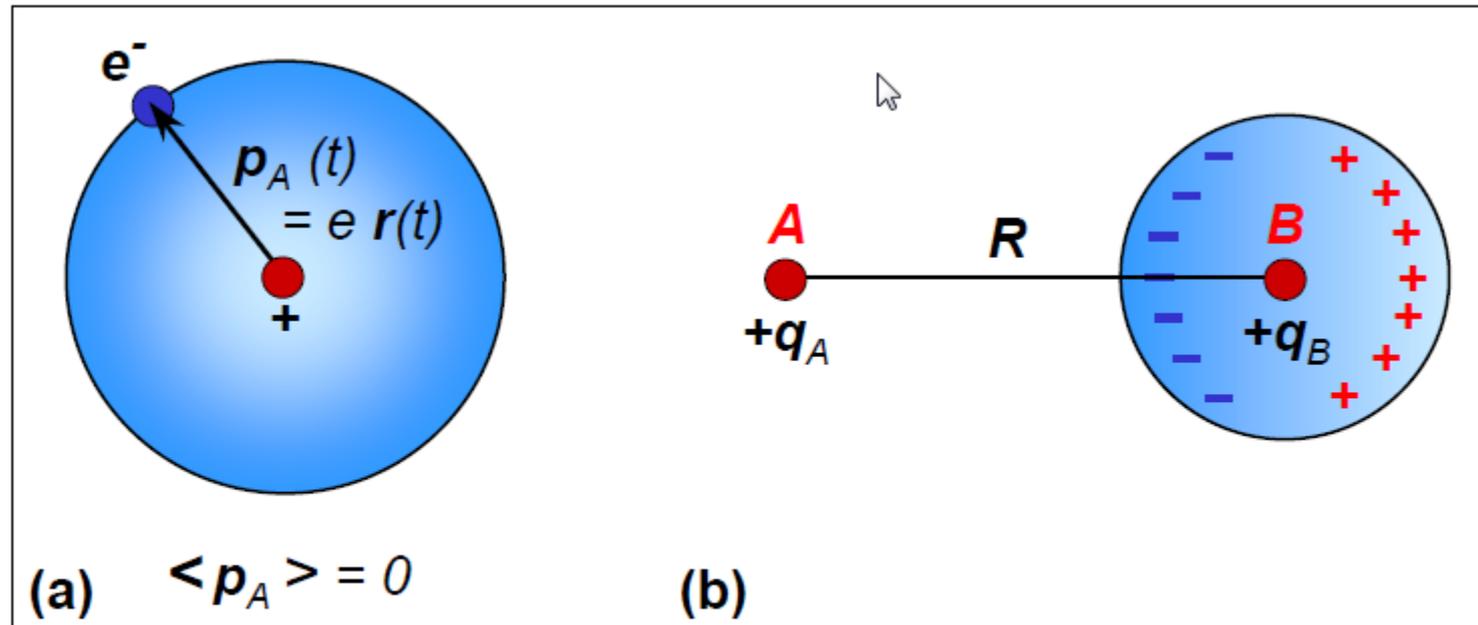


Abbildung 9.15: (a) Momentanes elektrisches Dipolmoment einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. (b) Induziertes Dipolmoment durch Polarisierung der Elektronenhülle.

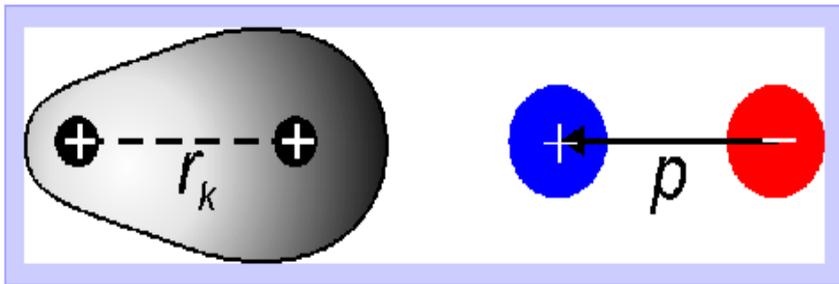
# Zusammenfassung Heteronuklearen Moleküle

Bestehen aus ungleichen Atomen

- ▶ Keine räumliche Symmetrie.
- ▶ Keine gerade und ungerade Wellenfunktionen.
- ▶ Auftreten von **Ionenbindungen** ist möglich.

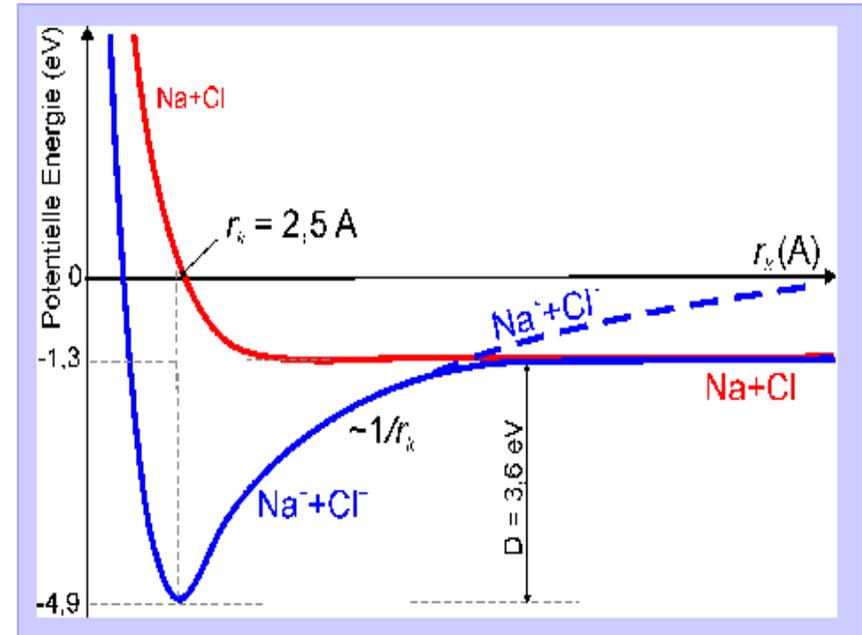
## Ionenbindung

- ▶ Tritt auf, wenn Elektronenverteilung asymmetrisch zu einem Kern hin verlagert ist.
- ▶ Übergang zu zwei Ionen ist leicht möglich.
- ▶ Haben elektrisches Dipolmoment  $p$ .
- ▶ Sind meist Verbindungen zwischen Elementen aus 1. bzw. 2. und 2.- bzw. 3.-letzter Spalte des Periodensystems.



Beispiel: NaCl bestehend aus

- ▶ Na mit einem 3s-Elektron
- ▶ Cl mit einem 3s-Loch



Beispiele für Ionenbindungen (vgl. ☞)

	$D$ (eV)	$r_K$ (Å)	$p$ (mC)
NaCl	3,6	2,5	8,0
HCL	4,4	1,3	1,0

# Periodensystem mit Elektronen-Konfiguration

**Electron Configuration Table**

H 1 1s																			He 2 1s
Li 1   Be 2 2s																			B 1   C 2   N 3   O 4   F 5   Ne 6 ← 2p →
Na 1   Mg 2 3s																			Al 1   Si 2   P 3   S 4   Cl 5   Ar 6 ← 3p →
K 1   Ca 2 4s	Sc 1   Ti 2   V 3   Cr 4   Mn 5   Fe 6   Co 7   Ni 8   Cu 9   Zn 10 ← 3d →																	Ga 1   Ge 2   As 3   Se 4   Br 5   Kr 6 ← 4p →	
Rb 1   Sr 2 5s	Y 1   Zr 2   Nb 3   Mo 4   Tc 5   Ru 6   Rh 7   Pd 8   Ag 9   Cd 10 ← 4d →																	In 1   Sn 2   Sb 3   Te 4   I 5   Xe 6 ← 5p →	
Cs 1   Ba 2 6s	La* 1   Hf 2   Ta 3   W 4   Re 5   Os 6   Ir 7   Pt 8   Au 9   Hg 10 ← 5d →																	Tl 1   Pb 2   Bi 3   Po 4   At 5   Rn 6 ← 6p →	
Fr 1   Ra 2 7s	+Ac 1   Rf 2   Db 3   Sg 4   Bh 5   Hs 6   Mt 7   Ds 8   Rg 9   10 ← 6d →																	← 7p →	
																			Ce 1   Pr 2   Nd 3   Pm 4   Sm 5   Eu 6   Gd 7   Tb 8   Dy 9   Ho 10   Er 11   Tm 12   Yb 13   Lu 14 ← 4f →
																			Th 1   Pa 2   U 3   Np 4   Pu 5   Am 6   Cm 7   Bk 8   Cf 9   Es 10   Fm 11   Md 12   No 13   Lr 14 ← 5f →

# Vielatomige Moleküle

---

Neues Element gegenüber 2-atomigen Molekülen:  
geometrische Anordnung der Kerne und Elektronen

Prinzip: Maximale Bindung für maximale Überlappung der atomaren  
Wellenfunktion

Dieses Prinzip bestimmt die Gestalt der Moleküle

Beispiel :  $\text{H}_2\text{O}$  : 10 Elektronen und 3 Kerne

# Vielatomige Moleküle

2s und 2p haben unterschiedliche Winkelverteilung, d.h. Elektronen sind nicht gleichberechtigt. Jedoch sind die Energieniveaus fast identisch.

→ Die Orientierung verschiebt sich so lange, bis alle Elektronen gleichberechtigt sind.

→ Die neue "hybridisierte" Wellenfunktion z.B.  $sp^3$  Hybridisierung ist eine Linearkombination von  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2}(s + P_x + P_y + P_z) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2}(s + P_x - P_y - P_z) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2}(S - P_x + P_y - P_z) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2}(S - P_x - P_y + P_z) \end{aligned} \right\}$$

→ keine wohldefinierten Impulszustände, weil Linearkombination von  $l=0$  und  $l=1$ .

# sp Hybridisierung bei linearen Molekülen

Wir sprechen von *sp*-Hybridisierung, wenn sich ein *s*-Orbital nur mit einem *p*-Orbital mischt. Zur Analyse der *sp*-Hybridisierung betrachten wir die beiden Linearkombinationen eines *s*-Orbitals mit dem noch unbesetzten *p<sub>z</sub>*-Orbital:

$$\Phi_1 = c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z) \quad (9.6.4)$$

$$\Phi_2 = c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z) \quad (9.6.5)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  können wir aus den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int |\Phi_i|^2 dV = 1 \quad (9.6.6)$$

$$\int \Phi_i^* \Phi_k dV = \delta_{ik} \quad (9.6.7)$$

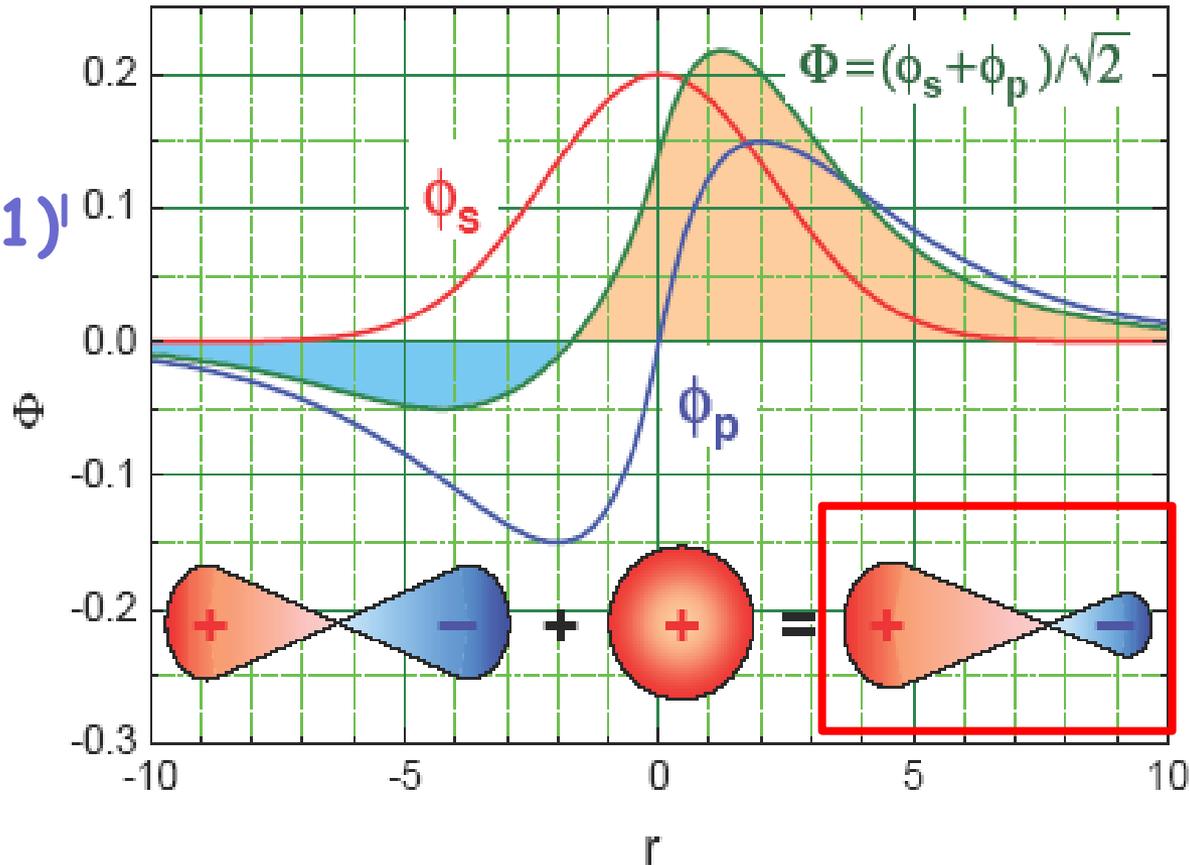
bestimmen. Wir erhalten

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z))$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z))$$

# sp-Hybridisierung -> Verschiebung der AW

Parität= $(-1)^l$



Verschiebung der AW  
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen zur Bildung eines  $sp$ -Hybridorbitals.

# sp-Hybridisierung

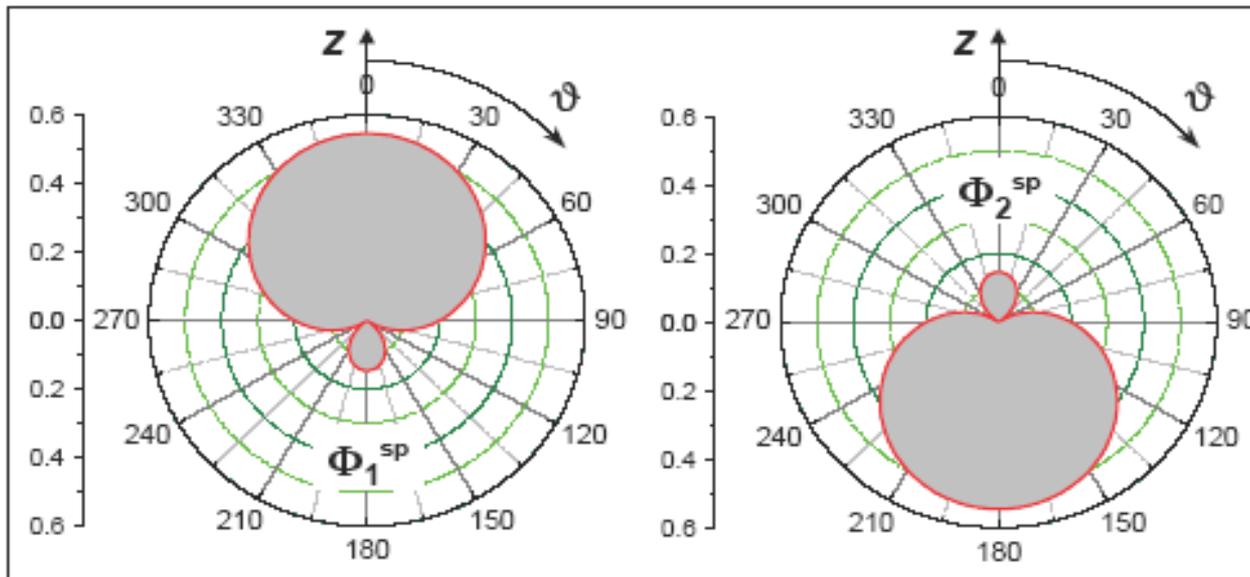


Abbildung 9.20: Polardarstellung der Orbitale der  $sp$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\vartheta$  wird gegen die  $z$ -Achse gemessen.

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z) & \int |\Phi_i|^2 dV &= 1 \\ \Phi_2 &= c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z) & \int \Phi_i^* \Phi_k dV &= \delta_{ik} \end{aligned} \quad c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z)) \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z)) \end{aligned}$$

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

$$\Phi_{1,2}^{sp}(\vartheta) = \sqrt{\frac{1}{8\pi}} (1 \pm \sqrt{3} \cos \vartheta)$$

# sp-Hybridisierung -> lineare Moleküle

---

Durch die *sp*-Hybridisierung erhalten wir also zwei entgegengesetzt orientierte Bindungen, die zu einem linearen Molekül führen. Bei einem Kohlenstoffatom sind zusätzlich zu den beiden *sp*-Hybridorbitalen noch die  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitale vorhanden, so dass das Kohlenstoffatom insgesamt vier freie Bindungen hat. Geht das Kohlenstoffatom eine Bindung mit zwei anderen Atomen ein (z.B. in  $\text{CO}_2$ ), so wird bei einer *sp*-Hybridisierung der Überlapp mit den Atomorbitalen für die beiden entgegengesetzten Richtungen am größten. Wir erhalten somit ein lineares  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  Molekül.

# sp<sup>2</sup> Hybridisierung

Für manche Verbindungen des Kohlenstoffatoms mit anderen Atomen ist es günstiger, wenn das  $s$ - und die beiden  $p$ -Elektronen eine räumliche Verteilung haben, die durch eine Linearkombination eines  $s$ -Orbitals und zweier  $p$ -Orbitale entsteht. Wir sprechen dann von einer  $sp^2$ -Hybridisierung, bei der wir drei Hybridorbitale aus Linearkombinationen der Atomorbitale  $\phi(s)$ ,  $\phi(p_x)$  und  $\phi(p_y)$  bilden. Analog zur  $sp$ -Hybridisierung erhalten wir unter Berücksichtigung der Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen die drei Orbitalfunktionen

$$\begin{aligned}\Phi_1^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) + \sqrt{2}\phi(p_x) \right) \\ \Phi_2^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right) \\ \Phi_3^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right)\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Phi_1^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\cos\varphi \right) \\ \Phi_2^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\varphi + \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\varphi \right) \\ \Phi_3^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\varphi - \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\varphi \right)\end{aligned}$$

# Winkelverteilung bei $sp^2$ Hybridisierung

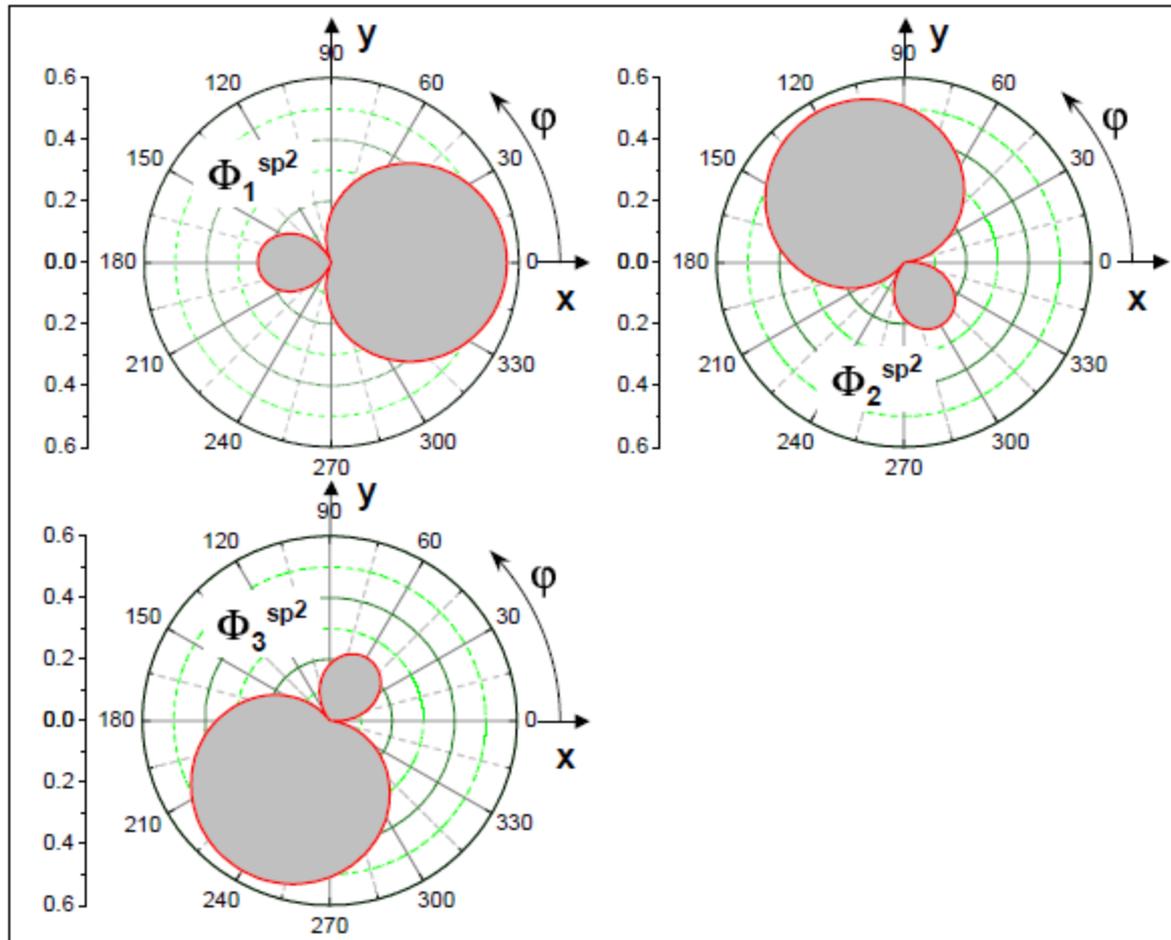


Abbildung 9.21: Polardarstellung der Orbitale der  $sp^2$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\varphi$  wird gegen die  $x$ -Achse gemessen.

# $sp^3$ Hybridisierung

Ganz analog zur  $sp$ - und  $sp^2$ -Hybridisierung lässt sich die  $sp^3$ -Hybridisierung behandeln, die z.B. beim Methanmolekül  $CH_4$  vorliegt. Im Falle einer  $sp^3$ -Hybridisierung mischen wir das  $s$ -Orbital mit allen 3  $p$ -Orbitalen. Die daraus entstehenden normierten und orthogonalen Hybridorbitale sind

$$\Phi_1^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) + \sqrt{3}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.18)$$

$$\Phi_2^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) + \sqrt{\frac{8}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.19)$$

$$\Phi_3^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) + \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.20)$$

$$\Phi_4^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.21)$$

Setzen wir in diese Ausdrücke die Winkelanteile ein, so erhalten wir für die 4  $sp^3$ -Hybridorbitale Maxima, die in den Ecken eines Tetraeders liegen. Der Tetraederwinkel  $\theta$  beträgt  $109,47^\circ$  (siehe Abb. 9.22b).

# $sp^3$ Hybridisierung

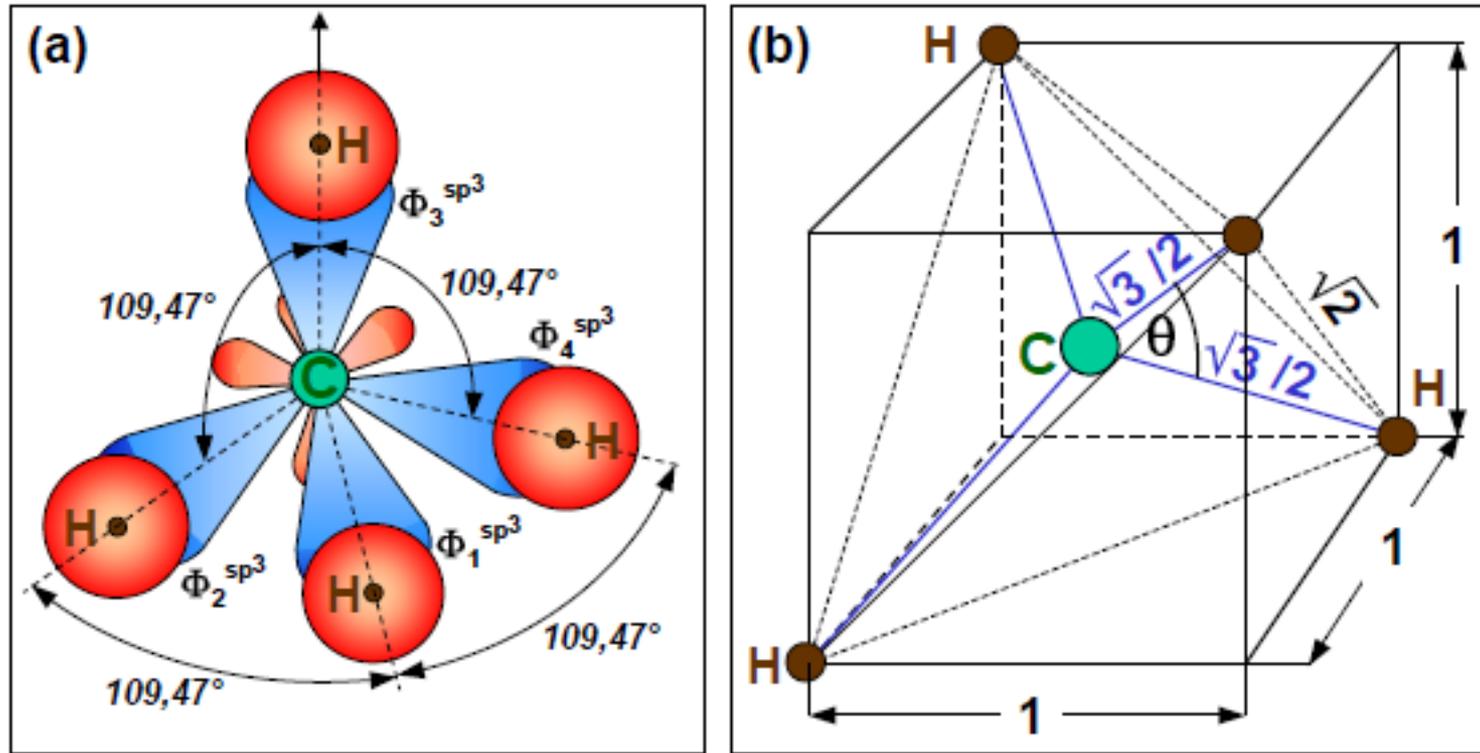
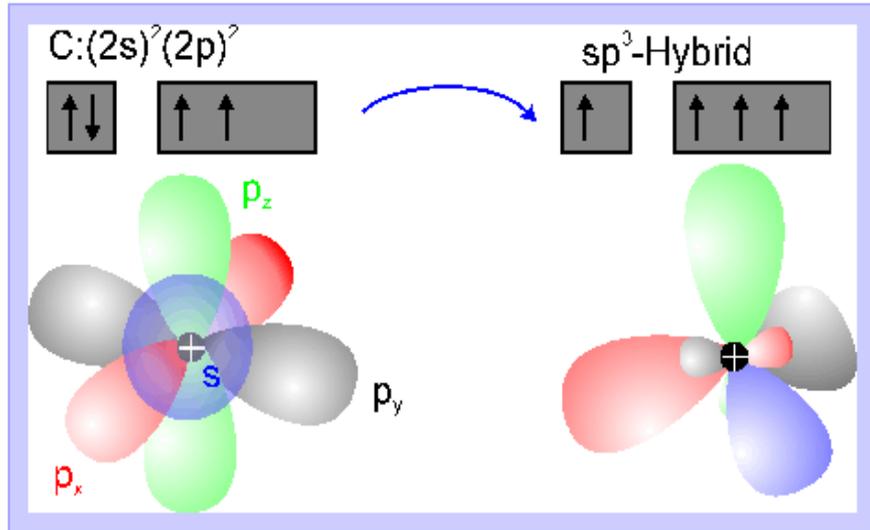


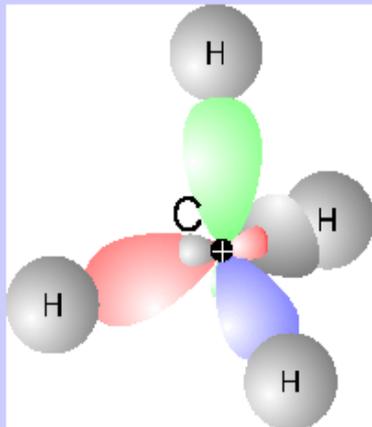
Abbildung 9.22: (a) Orientierung der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale bei der Bindung im  $\text{CH}_4$ -Molekül. (b) Die aus der  $sp^3$ -Hybridisierung resultierende Tetraederstruktur.

# $sp^3$ -Hybridwellenfunktion

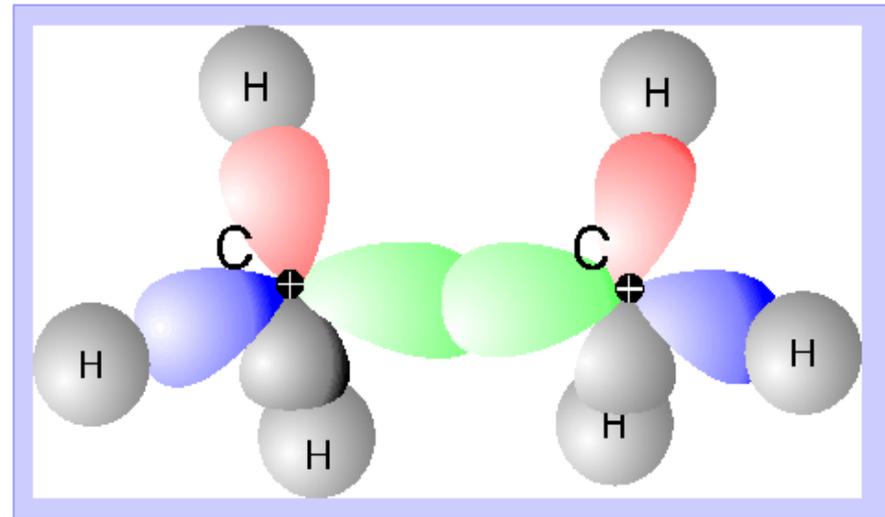
Hybridisierung von einem s- und drei p-Orbitalen bei Kontakt z.B. mit vier H-Atomen.



Beispiel: Methan ( $CH_4$ )



Beispiel: Äthan ( $C_2H_6$ )



In beiden Fällen liegen 4  $\sigma$ -Bindungen vor.

# Hybridtyp vs Geometrie

Hybridtyp	Anzahl	Geometrie	Beispiel
$sp$	2	linear	$C_2H_2$
$sp^2$	3	eben, $120^\circ$	$C_2H_4$
$sp^3$	4	tetraedrisch	$CH_4$
$sp^2d$	4	eben, quadratisch	$XeF_4$
$sp^3d$	5	dreiseitige Doppelpyramide	$SF_4$
$sp^3d^2$	6	Oktaeder	$SF_6$

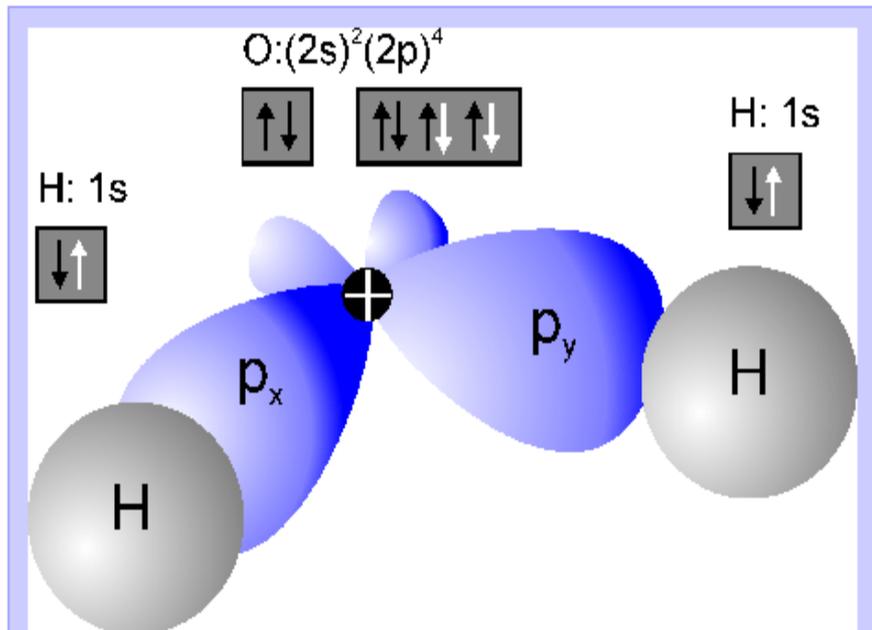
Tabelle 9.1: Hybridisierungstypen, Anzahl der Hybridorbitale und resultierende Molekülgeometrie.

# Zusammenfassung Vielatomiger Moleküle

## Wichtige Eigenschaften:

- ▶ Molekulare Symmetrie
- ▶ Geometrische Anordnung
- ▶ Bindung durch überlappende nicht voll besetzte Orbitale

## Beispiel: H<sub>2</sub>O (Wasser)



Durch die Bindung wird das p-Orbital deformiert. Es handelt sich hier um  $\sigma$ -Bindungen.

## Eigenschaften:

- ▶ 2  $\sigma$ -Bindungen
- ▶ Öffnungswinkel: 104,5°
- ▶ Dipolmoment:  $p = 6 \cdot 10^{-30}$  mC

## Beispiel: NH<sub>3</sub> (Amoniak)

## Eigenschaften:

- ▶ 3  $\sigma$ -Bindungen
- ▶ Pyramidenform mit Öffnungswinkel von 107°
- ▶ Dipolmoment:  $p = 5 \cdot 10^{-30}$  mC

# Molekülorbitale des Wassermoleküls mit und ohne Hybridisierung

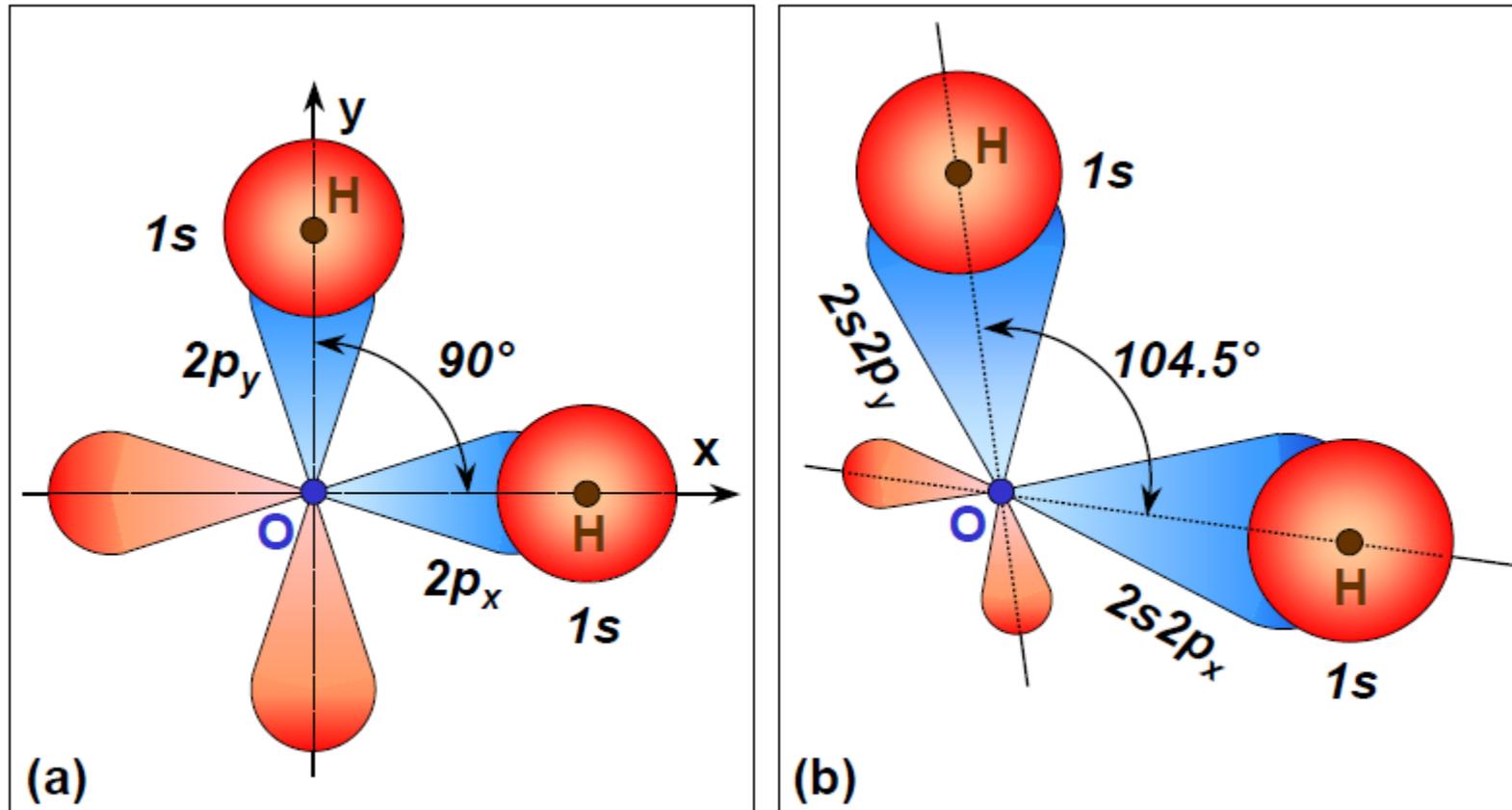
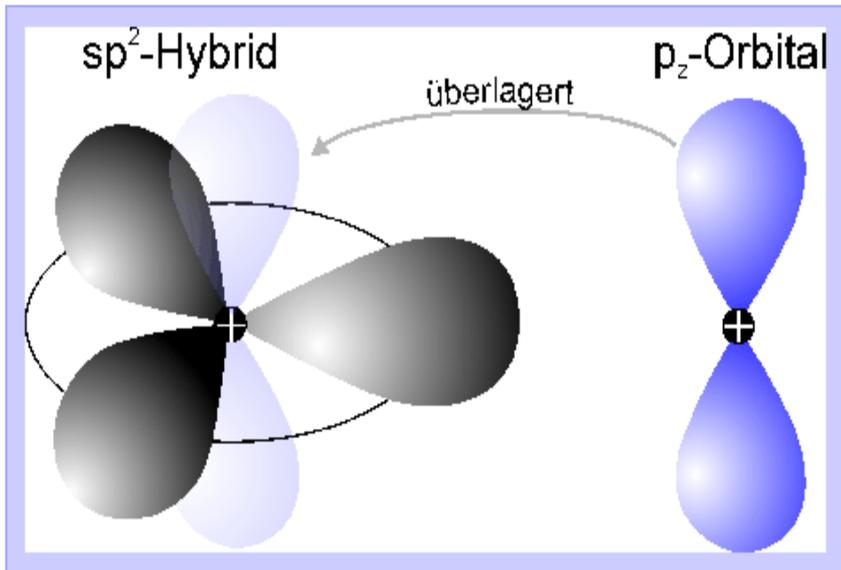


Abbildung 9.18: (a) Bindung zwischen den 1s-Orbitalen der H-Atome und den 2p<sub>x</sub>- und 2p<sub>y</sub>-Orbitalen des Sauerstoffatoms ohne Hybridisierung. (b) Bildung des Wassermoleküls mit hybridisierten Orbitalen.

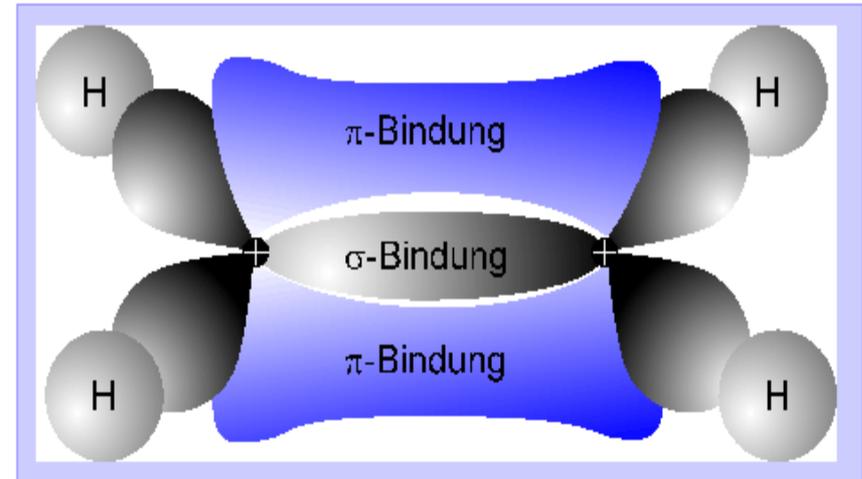
# Weitere Hybridwellenfkt.

**$sp^2$ -Hybridwellenfunktion** besteht von einem s- und zwei p-Orbitalen. Überlagert ist das  $p_z$ -Orbital.



- ▶  $sp^2$ -Orbitale liegen in einer Fläche
- ▶ Schließen Winkel von  $120^\circ$  ein
- ▶ Ein Elektron besetzt p-Orbital

Beispiel: **Aethylen** ( $H_2C=CH_2$ )



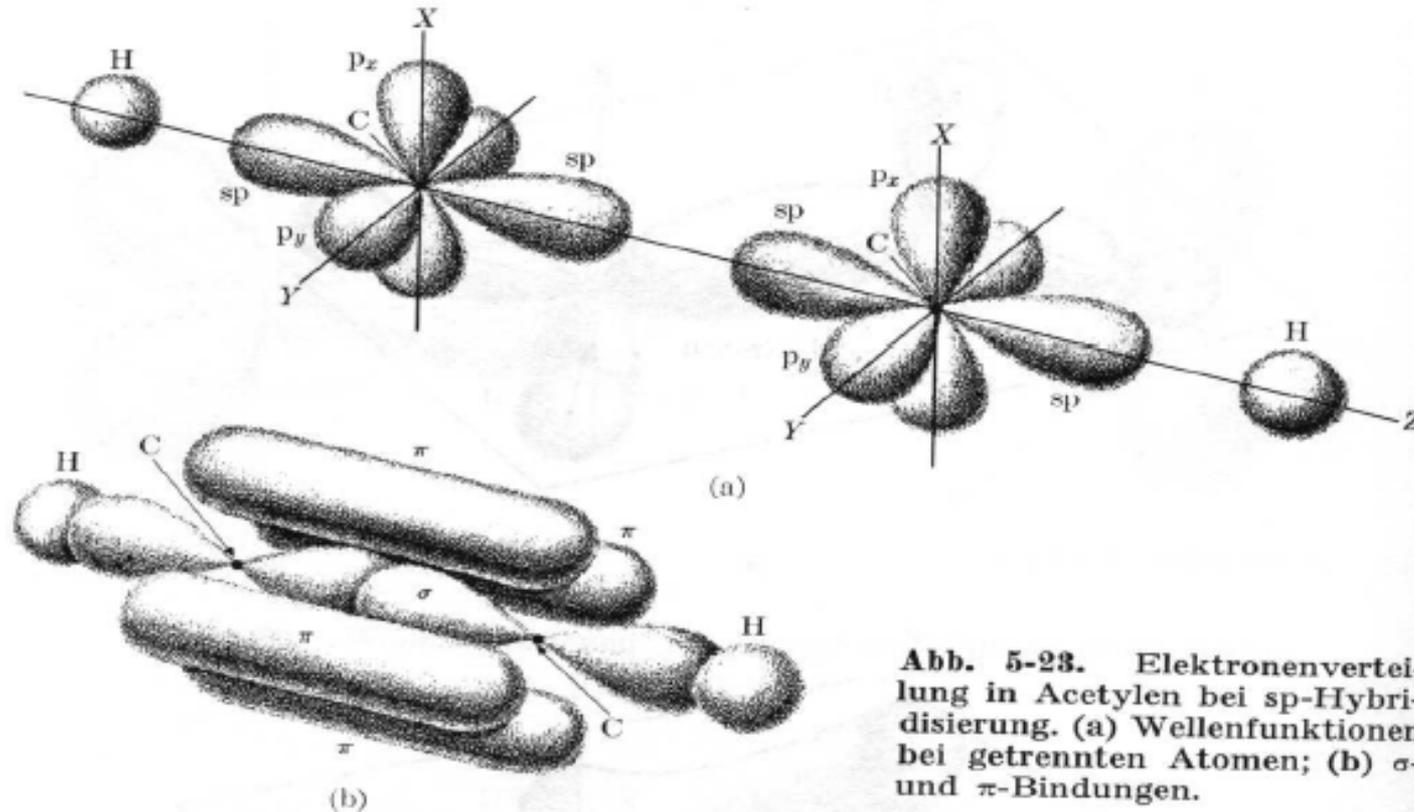
**Doppelbindung** aus

- ▶ einer  $\pi$ -Bindung aus  $p_z$ -Orbital
- ▶  $\sigma$ -Bindung aus  $sp^2$ -Orbital.
- ▶ Molekül ist starr gegen Verdrehung der Atome.

Weiterhin gibt es die  **$sp$ -Hybridwellenfunktion** bestehend aus einem s- und einem p-Orbital.  
Beispiel: **Acetylen** ( $HC\equiv CH$ ) mit **3-fach-Bindung**

- ▶ aus 2  $\pi$ -Bindungen aus p-Orbitalen
- ▶ und 1  $\sigma$ -Bindung aus 1s-Orbitalen.

# Acetylen Wellenfkt. mit und ohne Hybridisierung

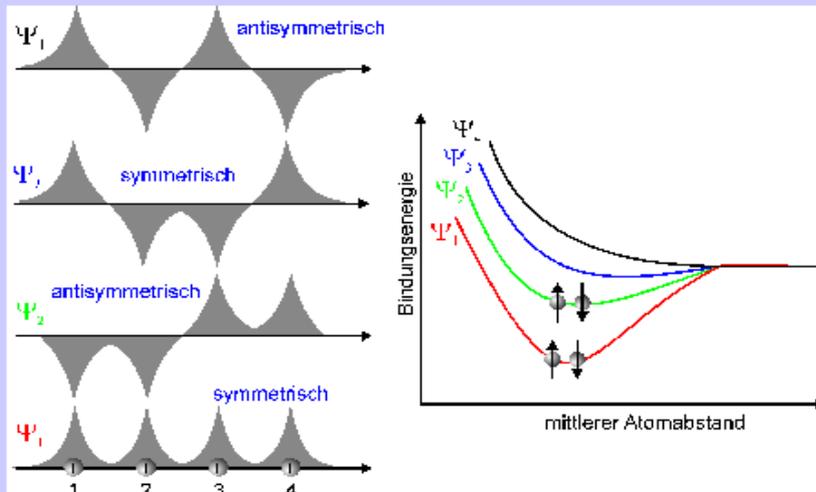


$\text{HC} \equiv \text{CH}$  Acetylen; 3 Bindungen zwischen C - Atomen :  $sp + P_x + P_y$ ;  
das H-Atom ist an die verbleibende  $sp$ -Wellenfunktion gebunden<sup>14</sup>.

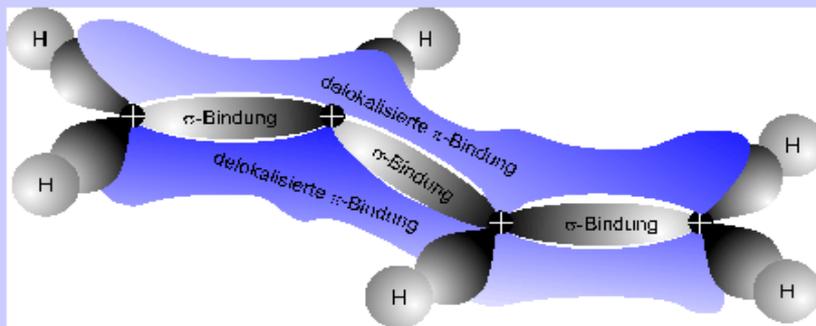
# Konjugierte Moleküle

$\pi$ -Bindungen bilden über viele Atome hinweg gemeinsame (**delokalisierte**) Molekülorbitale.

Beispiel: **Butadien** ( $C_4H_6$ )



Links: aus den 4 p-Orbitalen kann man 2 symmetrische und 2 antisymmetrische Molekülorbitale bauen.  $\Psi_1$  ist für alle Atome bindend,  $\Psi_2$  nicht für 2-3. Rechts: dazugehörige Bindungsenergien.

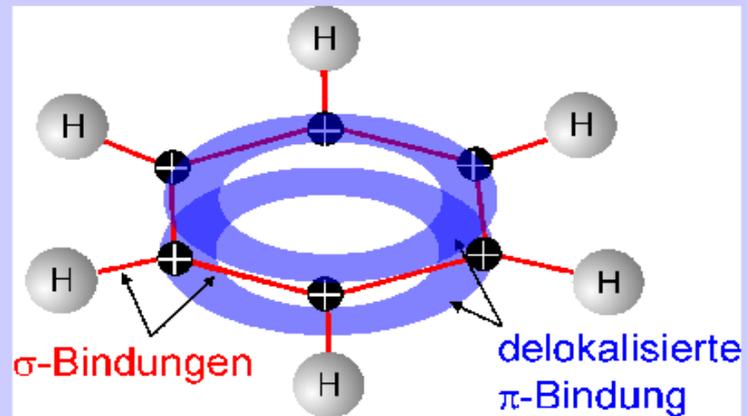


Bindungen im Butadien:

- ▶  $\sigma$ -Bindungen über  $sp^2$ -Hybriden.
- ▶  $\pi$ -Bindung mit 4 delokalisierten Elektronen.

4 Elektronen in dem  $\pi$ -Orbital können sich entlang der Kette frei bewegen => gute Polarisierbarkeit.

Beispiel: **Benzol** ( $C_6H_6$ )



Bindungen im Benzol:

- ▶  $\sigma$ -Bindungen aus  $sp^2$ -Hybriden.
- ▶  $\pi$ -Bindung mit 6 delokalisierten Elektronen

6 Elektronen in dem  $\pi$ -Orbital können sich im Ring frei bewegen => starker Diamagnetismus.

# Zusammenfassung

- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  analytisch bestimmen. In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) .$$

Der Zustand des Elektrons ist durch die beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$ , die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$  und die Spin-Projektionsquantenzahl  $m_s$  eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen:

$$n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s .$$

# Zusammenfassung

- Die Potenzialkurve  $E(R)$  eines zweiatomigen Einelektronen-Moleküls gibt die Summe der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  des Elektrons, seiner mittleren potentiellen Energie und der Kernabstoßung als Funktion des Kernabstandes an. Besitzt  $E(R)$  ein Minimum, so ist das Molekül in diesem Zustand stabil (bindender Zustand). Fällt  $E(R)$  mit wachsendem  $R$  monoton ab, so dissoziiert der Zustand.
- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen und die Potenzialkurve  $E(R)$  näherungsweise durch Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen bestimmen: LCAO-Methode.

Das symmetrische Molekülorbital  $\Psi^s$  ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital  $\Psi^a$  einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.

- Das Vielelektronen-Molekül kann näherungsweise mit der Molekülorbital-Näherung oder der Heitler-London-Näherung beschrieben werden. Erstere überbewertet den ionischen Anteil der Molekülbindung, während letztere den kovalenten Anteil überbewertet.

In einer verbesserten Näherung kann das Molekülorbital  $\Psi^{s,MO}$  durch eine Wichtung des ionischen und kovalenten Anteils erzielt werden:

I

$$\Psi^{s,MO} = (\lambda) \Psi_{\text{ionisch}}^s + (1 - \lambda) \Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

# Zum Mitnehmen

---

---

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Produkte der Wellenfkt. der Einzelatome (wie bei Mehrelektronenatome: Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

Homonukleare Moleküle:

alle Atomorbitale gleich berechtigt

Heteronukleare Moleküle:

Atomorbitale nicht gleich berechtigt - >

Kovalenzbindung

Ionenbindung

v.d. Waals Bindung

Hybridisierung der Atomorbitale